



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Compuestos de coordinación de ronidazol con Co^{II} , Ni^{II} ,
 Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} y Hg^{II} . Caracterización estructural y
espectroscópica.**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. NAYTZÉ DALIA ORTIZ PASTRANA

**TUTORA: DRA. NORÁH YOLANDA BARBA BEHRENS
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F. JUNIO DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

MIEMBROS DEL JURADO

PRESIDENTE: Dr. Anatoly Yatsimirsky

VOCAL: Dra. María de Jesús Rosales Hoz

VOCAL: Dr. Ronan Marie Le Lagadec

VOCAL: Dr. Rubén Alfredo Toscano

SECRETARIO: Dra. Verónica García Montalvo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio B, División de estudios de Posgrado, Sección de Química Inorgánica, Laboratorio 211, UNAM

Dra. Noráh Y. Barba Behrens

ASESORA DEL TEMA

Q. Naytzé D. Ortiz Pastrana

SUSTENTANTE

A mi mamá por su apoyo incondicional en todo momento, por aguantarme en mis buenos y malos momentos, porque sin su apoyo no habría llegado hasta este momento. Gracias por ser la persona más importante en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química (División de Estudios de Posgrado) por hacer posible el desarrollo de este proyecto profesional.

A la Dra. Norah Barba Behrens por su asesoría, paciencia, conocimiento y apoyo en la realización de este proyecto.

Al Dr. Rubén Alfredo Toscano por el análisis de las estructuras de Rayos X, por su enseñanza la resolución de dichas estructuras así como por la amistad que me ha brindado en esta nueva etapa de mi vida.

A Victor Lemus y Nayeli López por llevar a cabo los análisis elementales.

A Marisela L. por su amable apoyo con la realización de los análisis de infrarrojo.

Al jurado asignado, por sus aclaraciones y correcciones de mi trabajo escrito.

A Marcos, Gustavo, Charlee y Samuel por siempre apoyarme y animarme a seguir adelante, por creer en mi y darme consejos. Gracias por su inigualable amistad.

A todos mis compañeros de laboratorio por su guía en el manejo de equipo, consejo profesional y personal y apoyo en mi integración a esta área de la Química.

A Paty Fierro por su agilidad en la resolución de problemas y/o obtención de información y por siempre estar ahí para dar el mejor consejo posible.

Gracias al proyecto CONACYT CB 2012-178851 por brindarme el apoyo económico otorgado durante el desarrollo de mis estudios de maestría, número de becario 289043 y CVU 512605, al proyecto DGAPA IN222713.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	8
1.1 Química supramolecular	9
1.2 Conceptos cristalográficos	12
Sólidos amorfos	12
Sólidos cristalinos	13
Defectos cristalinos	14
Maclas	14
Concepto de celda unidad	16
Sistemas cristalinos	16
Las 14 Redes de Bravais	17
1.3 Referencias	20
2 ANTECEDENTES	21
2.1 Propiedades y características del imidazol	22
2.2 Los 5-nitroimidazoles	27
Farmacodinamia de los 5-nitroimidazoles	29
2.3 Compuestos de coordinación con derivados imidazólicos	31
Compuestos con 2-metilimidazol (miz)	32
Compuestos con 2-metil-4-nitroimidazol (mni)	34
Compuestos con metronidazol (emni)	35
Compuestos con tinidazol (tnz)	37
Compuestos con emizco	40
Compuestos con clotrimazol (clotri)	41

<i>Compuestos dinucleares</i>	43
2.4 Referencias	46
3 OBJETIVOS	48
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	50
<i>4.1 Reactivos y ligante</i>	51
<i>4.2 Instrumentación</i>	51
<i>4.3 Esquema general de reacción</i>	53
5 RESULTADOS	58
<i>5.1 Difracción de rayos X del (1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il)metilcarbamato</i>	59
5.2 COMPUESTOS TETRACOORDINADOS	64
<i>Compuestos de cobalto (II)</i>	64
5.3 COMPUESTOS PENTACOORDINADOS	70
<i>Compuestos de zinc (II)</i>	71
<i>Compuesto de cadmio (II)</i>	84
<i>Compuesto de mercurio (II)</i>	93
<i>Compuesto de cobre (II) PBC</i>	102
<i>Compuesto de cobre (II) BPT</i>	110
5.4 COMPUESTOS HEXACOORDINADOS	114
<i>Compuesto de cobalto (II)</i>	114
<i>Compuesto dinuclear de níquel (II)</i>	123

<i>Compuesto dinuclear de cobre (II)</i>	129
<i>Compuesto polimérico de mercurio (II)</i>	133
5.5 Referencias	141
6 CONCLUSIONES	142
7 ANEXOS	145

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de compuestos de coordinación de (*1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il*)*metil-carbamato* (ronidazol) con diversos metales de transición (Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Hg) en estado de oxidación 2⁺. Posteriormente se llevó a cabo la caracterización de los compuestos de coordinación mediante varias técnicas espectroscópicas y espectrométricas como son espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía electrónica (UV-Vis-NIR), análisis elemental, momento magnético y difracción de Rayos X (para los compuestos cristalinos).

El objetivo fue estudiar la forma de coordinación del ligante, establecer cuáles son los átomos coordinantes, las características geométricas del metal y su arreglo supramolecular.

Se sintetizaron un total de doce compuestos de coordinación, siete de los cuales fueron cristalinos, perteneciendo todos al sistema cristalino monoclinico. Se encontró que el ronidazol puede coordinarse de manera monodentada vía el nitrógeno imidazólico, así como bidentada (tanto por el oxígeno carbonílico (C=O) como por el oxígeno sp³ del grupo carbamato (C-O-CO) y sólo en una ocasión vía el oxígeno del grupo nitro. La versatilidad de coordinación del ligante permitió obtener compuestos tetraédricos coordinados vía el nitrógeno imidazólico, pentacoordinados de geometría bipirámide trigonal con un ligante monodentado y el otro bidentado, así como pirámide de base cuadrada y octaédricos ya sea con ambos ligantes monodentados o ambos bidentados. En cuanto a la nuclearidad, se presentaron compuestos mononucleares, dinucleares y uno polimérico. Los arreglos supramoleculares obtenidos fueron de tipo lámina, escalera, canal, mariposa y cadena.

INTRODUCCIÓN

Desde sus inicios uno de los aspectos en los que, la química se ha enfocado es en el estudio de los enlaces e interacciones entre átomos y moléculas a fin de saber cómo se encuentra organizada la materia. En primera instancia los estudios se enfocaron en los enlaces entre los átomos. Posteriormente en el siglo XX, los Químicos tuvieron interés en las interacciones que las moléculas presentan con otras, naciendo la Química Supramolecular.

1.1 QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

El concepto de química supramolecular fue introducido en 1978 por el Premio Nobel Jean-Marie Lehn quien la define como “la química de los enlaces intermoleculares”.¹ La química supramolecular es aquella que va más allá del interés en la molécula en sí. Es el resultado de la asociación, por medio de interacciones intermoleculares de dos o más especies químicas dando origen a entidades organizadas de alta complejidad, definidas como supramoléculas. Se enfoca en el estudio del autoensamblaje molecular, el cual se define como la organización autónoma de componentes en patrones o estructuras.² Las unidades base (moléculas) se organizan en nuevas entidades en dos y tres dimensiones.³ La química supramolecular se ha convertido en un campo interdisciplinario con aplicaciones en múltiples ramas de las ciencias químicas, físicas y biológicas.⁴

Para nombrar estas estructuras, en la literatura se han descrito diversas terminologías, como polímeros de coordinación o bien redes metalo-orgánicas (MOFs, que en inglés quiere decir, *metal-organic frameworks*) (figura 1.1.1). El término MOF es más utilizado para nombrar redes tridimensionales y no es apropiado para nombrar estructuras unidimensionales extendidas o redes bidimensionales.⁵

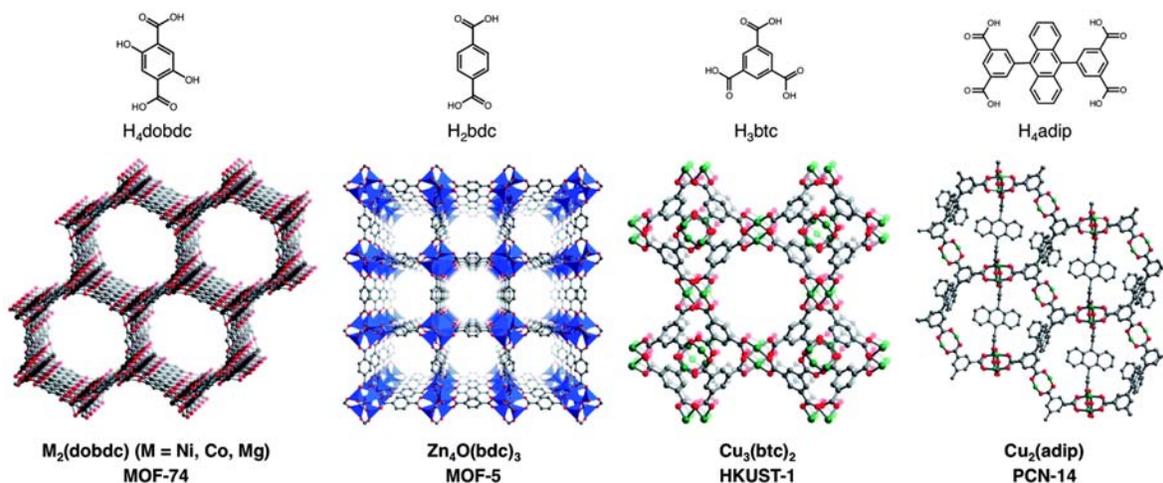


Figura 1.1.1 : Estructura cristalina de MOFs empleados para absorción de metano. Ligantes: $dobdc^{2-}$ = 2,5-dioxido-1,4-benzendicarboxilato, bdc^{2-} = 1,4-benzendicarboxilato, btc^{3-} = 1,3,5-benzentricarboxilato y $adip^{4-}$ = 5,5'-(9,10-antracendiyl)di-isoftalato ⁶

Un polímero de coordinación (figura 1.1.2) es el término dado en química inorgánica a aquellos compuestos de coordinación en donde un ligante actúa como un puente entre centros metálicos: cada centro metálico se enlaza a más de un ligante, lo que da como resultado la repetición de las entidades de coordinación en una, dos o tres dimensiones.

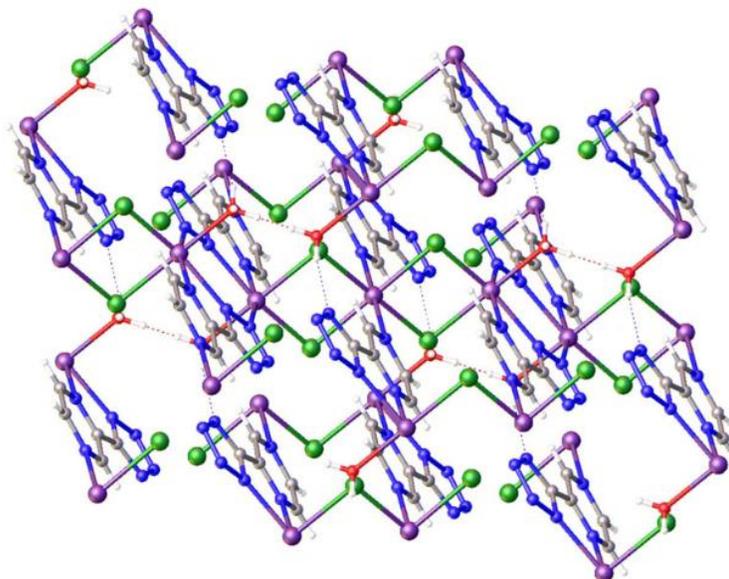
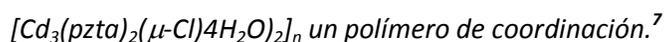


Figura 1.1.2 : Vista a lo largo del eje b del arreglo supramolecular del compuesto



la construcción de polímeros de coordinación ha resultado de gran interés no sólo por las formas y estructuras que se pueden obtener sino también por sus aplicaciones importantes en la fabricación de materiales con propiedades semiconductoras, luminiscentes o catalíticas.⁸ La química supramolecular permite la fabricación de materiales de tamaño nanométrico (10^{-9} m), por lo que se ha convertido en una herramienta importante en el desarrollo de la nanotecnología (figura 1.1.3).

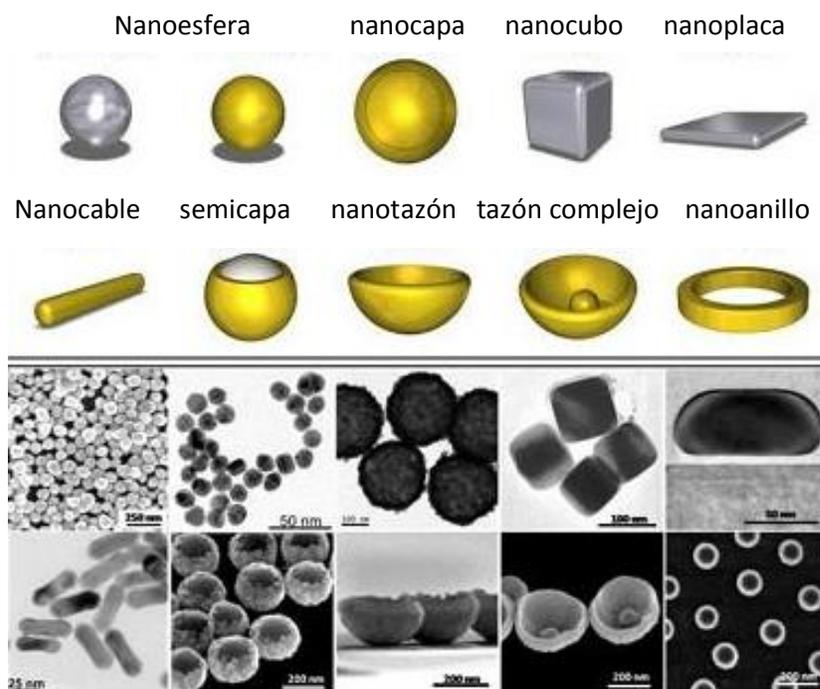


Figura 1.1.3: Ejemplos de diversas formas de estructuras nanoestructuradas

De las múltiples interacciones que se pueden presentar químicamente hablando, en química supramolecular son de especial interés las interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, apilamiento $\pi-\pi$, enlaces de hidrógeno, interacciones de transferencia de carga y enlaces de coordinación. Energéticamente hablando, la energía de las interacciones de van der Waals es la más pequeña (0.5 a 2 Kcal/mol). A ellas le siguen los puentes de hidrógeno (2-10 Kcal/mol) y enlaces de coordinación (30-70 Kcal/mol). La mayoría de redes

reportadas se basan principalmente en enlaces de hidrógeno también en interacciones de tipo π - π y halógeno- halógeno.⁹

Generalmente los arreglos presentes en interacciones de tipo π - π son de apilamiento o de tipo borde-cara, llamada conformación tipo T (entre C-H--- π). Los apilamientos π - π entre ligantes aromáticos con átomos de nitrógeno, en general predominan como bloques de construcción en el diseño de redes metal ligante. La estabilidad de los sistemas de apilamiento es: π -aceptor- π -aceptor > π -aceptor - π -donador > π -donador- π -donador.¹⁰

1.2 CONCEPTOS CRISTALOGRÁFICOS

Sólidos amorfos

En el estado sólido, los átomos y moléculas se ordenan de manera aleatoria u ordenada según sean las interacciones electrónicas existentes entre ellos. Cuando no hay un orden en el arreglo, se obtienen sólidos amorfos, como es el caso del vidrio, geles, membranas y materiales nanoestructurados. Tomando como ejemplo a los vidrios, son sólidos que pueden parecer cristalinos pero que en su estructura interna no lo son puesto que su arreglo es desordenado o parcialmente desordenado. Estos materiales presentan lo que se conoce como temperatura de transición vítrea, en la cual se encuentra entre el estado fundido y el estado rígido del material. El polímero aumenta su densidad, dureza y rigidez, además de que su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica.¹¹ El vidrio es un claro ejemplo de un sólido amorfo (figura 1.2.1):

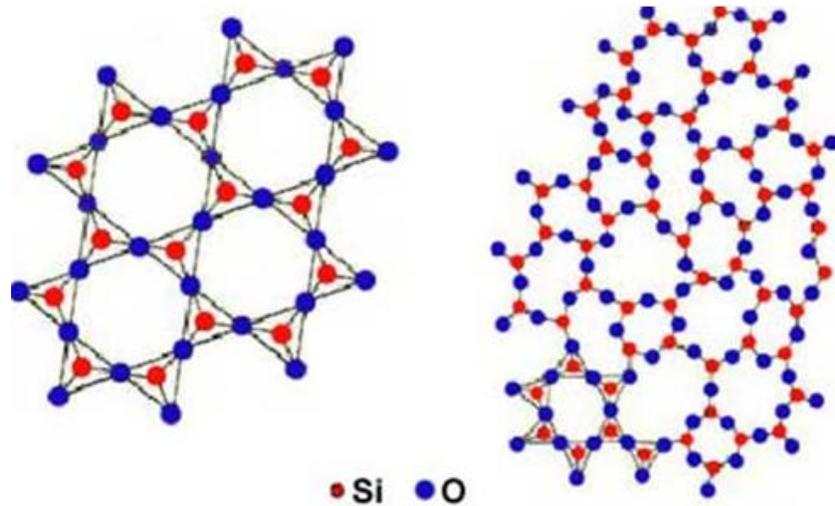


Figura 1.2.1: Izquierda, estructura ordenada de dióxido de silicio (cuarzo). Derecha, arreglo desordenado de dióxido de silicio (vidrio). A pesar de que se observa una porción ordenada, ésta no continúa infinitamente.

Sólidos cristalinos

Aquellos sólidos cuyos átomos, moléculas o iones presentan un arreglo ordenado y periódico en todas direcciones se conocen como cristales. Algunas sustancias químicas, el cloruro de sodio, los copos de nieve y los diamantes, por mencionar algunos, son ejemplos de cristales. Otras sustancias como metales, minerales y cerámicos son policristales, o un conjunto de cristales de diversos tamaños (figura 1.2.2).¹²

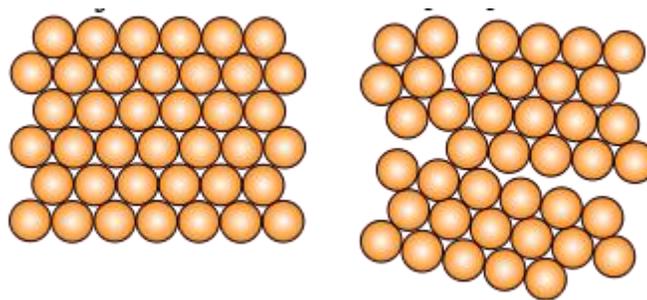


Figura 1.2.2: Izquierda, representación de un cristal perfecto. Derecha, modelo de un policristal. Se aprecian secciones ordenadas que crecen en distintas orientaciones.

Defectos cristalinos

Los cristales no se encuentran libres de defectos, y estos a su vez alteran las propiedades cristalinas del mismo. Dichos defectos pueden ser:

1: Defecto de Shottky: O espacio vacante, implica la ausencia de un átomo donde debería encontrarse, creando un hueco en el cristal.¹³

2: Defectos intersticiales: A diferencia del caso anterior, es cuando hay un átomo extra en la red cristalina. Pueden producir fracturas debido a la repulsión electrónica que se presenta entre los átomos circundantes.

3: Impurezas: Son átomos que se colocan en lugar de otros. Normalmente se da en sólidos iónicos en los que un átomo metálico se sustituye por otro de igual o distinta carga. Si es de distinta carga debe crearse otro "hueco" para neutralizar la carga generada. Muchas piedras preciosas presentan impurezas, dándoles coloraciones raras y altamente apreciadas.

4: Defectos topológicos: Se presentan cuando la conectividad interna del material cambia súbitamente, pero el número total de átomos en la estructura se conserva.

5: Dislocaciones: Es cuando una de las láminas del arreglo termina súbitamente, por lo que queda "incluida" total o parcialmente entre otras dos láminas.¹⁴

Maclas

Las maclas o cristales gemelos se generan debido al crecimiento conjunto y simétrico de dos o más cristales de la misma especie (figura 1.2.3). A diferencia de los defectos cristalinos, en las maclas los cristales involucrados están relacionados por operaciones de simetría que los cristales individuales no poseen. Los elementos por los cuales están relacionados pueden ser:¹⁵

1: Plano especular: Se lleva a cabo una reflexión a lo largo de dicho plano.

2: Eje de macla: Es un eje de rotación común a ambos cristales (normalmente 180°)

3: Centro de macla: Es un centro de inversión respecto a un punto de la macla.

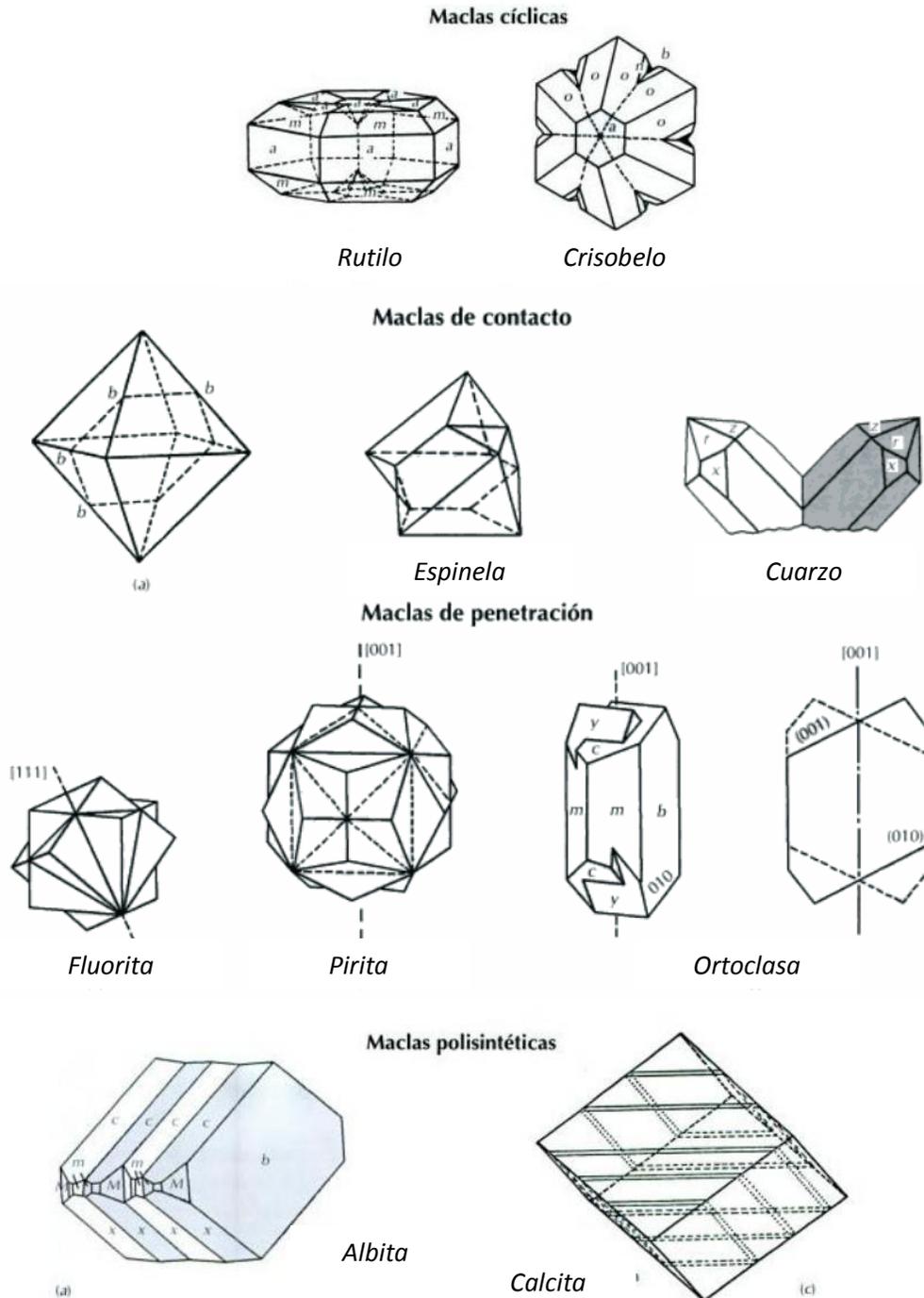


Figura 1.2.3: Los distintos tipos de maclas según su forma de crecimiento

Concepto de celda unidad

Como se mencionó anteriormente, un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas en todas direcciones. Estos arreglos se conocen como redes, las cuales en el caso de los cristales, son en tres dimensiones. También hay redes en una y dos dimensiones. Por lo tanto, cada red es un arreglo ininterrumpido de unidades de átomos o moléculas, llamada motivo (figura 1.2.4).

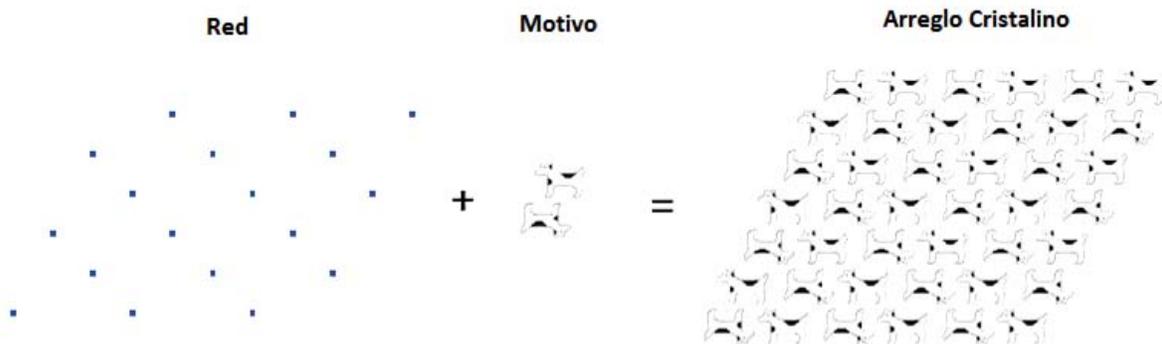


Figura 1.2.4: Representación de los elementos que conforman un arreglo cristalino. Pueden apreciarse las características de orden y periodicidad que presentan los sistemas cristalinos.

Sistemas cristalinos

Existe un total de siete sistemas cristalinos, es decir, siete formas de celda unidad (paralelepípedos) capaces de llenar el espacio tridimensional.

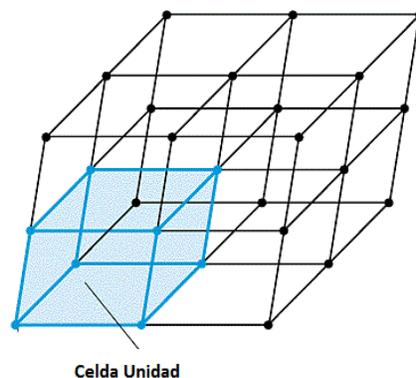
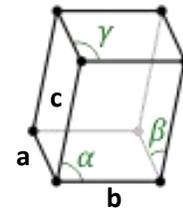


Figura 1.2.5: Representación de una red cristalina. En azul se muestra el paralelepípedo que sería la celda unidad.

Las celdas unidad (figura 1.2.5) se distinguen en primera instancia por la simetría que presentan; en segundo lugar por las longitudes de sus lados y los ángulos entre los mismos como lo muestra la tabla 1.2.1

Tabla 1.2.1: Definición geométrica de los distintos sistemas cristalinos

Sistema Cristalino	Ejes	Ángulos entre ejes (°)
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Trigonal	$a=b=c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma, \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$



Las 14 Redes de Bravais

Los átomos o moléculas que forman un cristal pueden acomodarse en distintas posiciones dentro de una misma celda unidad. Los símbolos empleados según el acomodo son:

P: Primitiva

C: Centrada en las cara c (forma estándar)

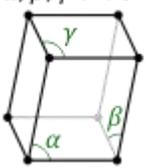
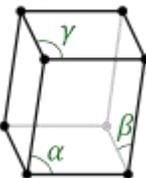
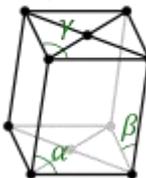
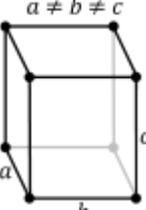
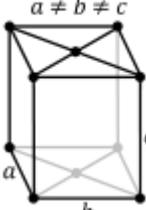
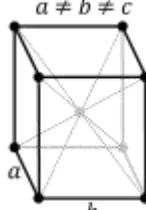
I: Centrada en el cuerpo de la celda

F: Centrada en todas las caras

R: Primitiva con ejes y ángulos iguales o hexagonal doblemente centrada.

Estas 14 redes, combinadas con los 7 sistemas cristalinos dan lugar a las 32 clases cristalinas.

En la siguiente tabla (1.2.2) se pueden apreciar las 14 redes de Bravais:

Sistema cristalino	Redes de Bravais			
Triclínico	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Monoclínico	P	C		
	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 	$\beta \neq 90^\circ$ $\alpha, \gamma = 90^\circ$ 		
Ortorrómbico	P	C	I	F
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
Tetragonal	P	I		

	P
Romboédrico (trigonal)	
	P
Hexagonal	
	P I F
Cúbico	

Tabla 1.2.2: Las 14 redes de Bravais

1.3 REFERENCIAS

- 1: Lehn J., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, New York, **1995**
- 2: Fernández-González A., Guardia L., *An. Quím.*, **2007**, 103, 14-22
- 3: Pioquinto J., Mendoza D., Andrade N., Alvarado J., Moreno R., Flores M., *J. Coord. Chem.*, **2013**, 66, 2477.
- 4: Ballesteros F., Tesis Doctoral, UNAM, México, **2012**
- 5: Biradha K., Ramanan A., Vittal, J. J., *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2969–2970.
- 6: Mason J., Veenstra M., Long J., *Chem. Sci.*, **2014**, 5, 32-51
- 7: Singh S., Gupta D., Noeth H., Pandey A., *J. Chem Crystallogr.*, **2013**, 43, 82–90
- 8: Ariga K., Kunitake T., *Supramolecular chemistry, fundamentals and applications.*, Springer, Tokyo, **2009**
- 9: Desiraju G.R., *The Crystal as a Supramolecular Entity (Perspectives in Supramolecular Chemistry)*, 1st ed., Wiley, **1996**
- 10: Janiak C., Temizdemir S., Dechert S., Deck W., Girgsdies F., Heinze J., Kolm M. J., Scharmann T.G., Zipffel O. M., *Eur J Inorg Chem*, **2000**, 6, 1229-1241
- 11: Birkholz M., Selle B., Fuhs W., Christiansen S., Strunk H. P., Reich R., *Phys. Rev. B*, **2001**, 64, 8 085402.
- 12: Howard D., Michael J., "Introduction to Crystallography and Mineral Crystal Systems", Bob's Rock Shop, **1998**.
- 13: Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed., Wiley, **2005**
- 14: Watkins G. D., *Materials Research Society*, **1997**, 469, 139.
- 15: Klein C., Hurlbut C. H., *Manual de Mineralogía*, 4a ed, Editorial Réverté, **2006**

ANTECEDENTES

2.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DEL IMIDAZOL

El imidazol es uno de los compuestos heterocíclicos de 5 miembros más empleados en la síntesis orgánica. Es el más estable de los cuatro anillos pentagonales con dos heteroátomos:

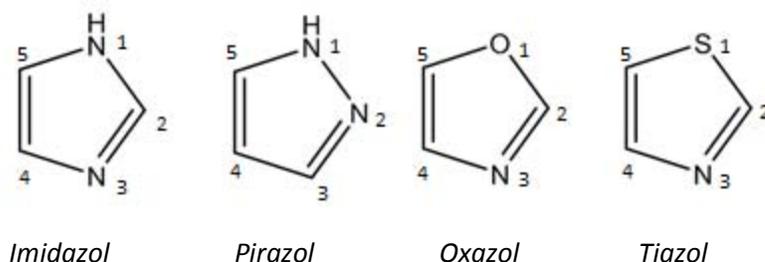


Figura 2.1.1 : Algunos de los heterociclos con nitrógeno más comunes

El imidazol es más estable que el pirrol (anillo heterocíclico de cinco miembros con un solo nitrógeno) debido a que al protonarse uno de los nitrógenos del imidazol no pierde su aromaticidad. Al ser un sistema dinámico, su reactividad aumenta lo cual se demuestra con sus estructuras resonantes (figura 2.1.2).

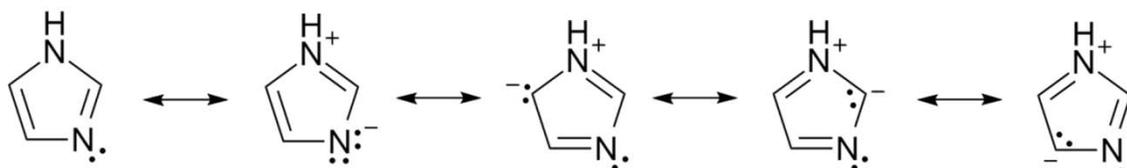


Figura 2.1.2: Estructuras resonantes del anillo imidazol

Los compuestos derivados de imidazol e imidazolio se encuentran presentes en diversos compuestos químicos y biológicos, por lo que muchas investigaciones se han centrado en su estudio.

El imidazol es un heterociclo aromático de tres carbonos y dos nitrógenos. Los orbitales p de los carbonos se encuentran perpendiculares al anillo (figura 2.1.3) y con tres pares de electrones forman la nube de electrones π . En cuanto a los nitrógenos, uno de ellos posee un par electrónico que forma parte del sistema aromático, mientras que el par electrónico del segundo nitrógeno no forma parte de la nube (está dispuesto como los pares electrónicos de un carbono sp^2).

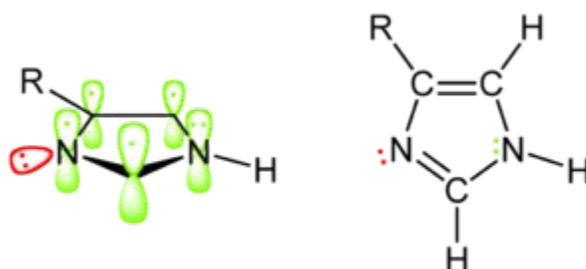


Figura 2.1.3: A la izquierda representación de los electrones π (color verde) así como los sp^2 (color rojo). A la derecha diagrama de un anillo aromático imidazólico.

Debido a su carácter anfotérico puede actuar como ácido o como base. Posee un pKa de 6.8 en su carácter básico, mientras que como ácido su pKa se eleva a 14.5. El nitrógeno 3 posee carácter nucleofílico, por lo que puede reaccionar con electrófilos llevando a cabo reacciones electrofílicas de sulfonación, nitración y halogenación (sin embargo no lleva a cabo la reacción de Friedel y Crafts). Los nitrógenos dictan la regioquímica, pues dichas sustituciones se dan preferentemente en las posiciones 4 y 5. Los carbonos de este anillo presentan una densidad electrónica menor que en el caso del pirrol.¹ Las reacciones de sustitución nucleofílica se enfocan básicamente al desplazamiento de grupos halo- y sulfo-. Cuando se protona el nitrógeno, produciéndose la sal, la reactividad del anillo disminuye drásticamente.

Son numerosos los usos farmacéuticos que presentan los derivados de imidazol. Algunos ejemplos son:

- Antihipertensores: clondina, losartan
- Inmunomoduladores: levamizol
- Antibacterianos y antiprotozoarios: metronidazol
- Antihelmínticos: tiabendazol, mebendazol, albendazol
- Antifúngicos: clotrimazol, miconazol, econazol, ketoconazol, butoconazol, oxiconazol, sulconazol, bifonazol, tioconazol, fluconazol e itraconazol
- Antitiroideos: carbimazol y metamizol ²

La presencia de un grupo nitro en la posición 5 de los imidazoles es esencial para su interacción con receptores en procesos anaeróbicos. Es por ello que los sustituyentes en C2 y N1 tienen dos funciones: protegen al grupo nitro de reacciones no deseadas y modifican la reactividad de la molécula. Los sustituyentes en C2 pueden ser de mayor tamaño que los de N1 puesto que se ubican alejados del grupo nitro y no lo impiden estéricamente para llevar a cabo sus funciones biológicas.³

Recientemente se han descubierto nuevos usos para el imidazol. Uno de ellos es el tratamiento de enterohepatitis en pavos, así como disentería en cerdos.⁴

El anillo de imidazol está presente en muchos productos naturales de vital importancia, como por ejemplo en el aminoácido histidina, la histamina, como benzimidazol en bases púricas y ácidos nucleicos. La histidina (figura 2.1.4) es un aminoácido proteínico que posee un anillo de imidazol, que prácticamente es precursor de diversos productos naturales, tales como la histamina, la hercinina, el ácido urocánico, la pilocarpina, la dolicotelina, la murexina y la diftamina. Otro

compuesto que presenta un anillo saturado de imidazol, pero que no proviene biosintéticamente de la histidina, es la creatinina.⁵

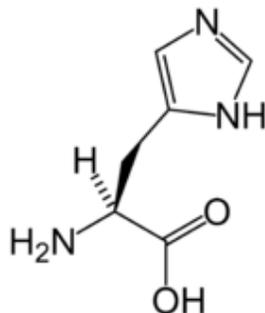


Figura 2.1.4: Estructura del aminoácido L- histidina, precursor biológico de diversos productos naturales

Algunos compuestos derivados del 5-nitroimidazol poseen grandes propiedades terapéuticas por lo que el estudio de dichos compuestos es de gran interés en el área farmacéutica.⁶ Entre los usos de los derivados de 5-nitroimidazoles están: inhibidores de la β -lactamasa, carboxipeptidasas y hemoxigenasas, como agentes antienvjecimiento, anticoagulantes, antiinflamatorios, antibacteriales, antivirales, para tratamientos contra la malaria, diabetes y tuberculosis.⁷ Un ejemplo de la importancia de los 5-nitroimidazoles es el tinidazol (figura 2.1.5) uno de tantos medicamentos empleados para combatir a los protozoarios *Trichomonas vaginalis*, *Giardia duodenalis* y *Entamoeba histolytica*.⁸

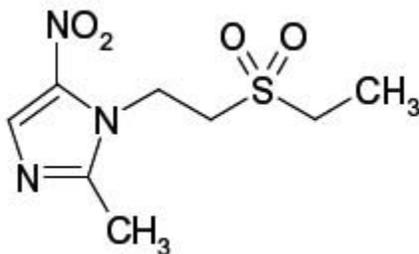


Figura 2.1.5: Estructura del tinidazol. El sustituyente en C2 modifica las propiedades químicas al anillo

Experimentos con 5-nitroimidazoles han hecho que esta familia de compuestos sean estudiados por su actividad antiparasitaria y antihelmíntica tanto en animales como en personas. Los primeros estudios demostraron que fungen como radiosensibilizadores, es decir, compuestos que hacen que células radioresistentes sean ionizadas por radiación (más concretamente, células cancerosas).⁹ En un estudio se buscó comparar el nivel de daño de misonidazol (figura 2.1.6), oxígeno y nitrógeno en ADN desnudo. Se demostró que a bajas concentraciones el misonidazol tiene un fuerte efecto destructivo, similar al del oxígeno, mientras que a concentraciones mayores sucede un efecto de protección.¹⁰

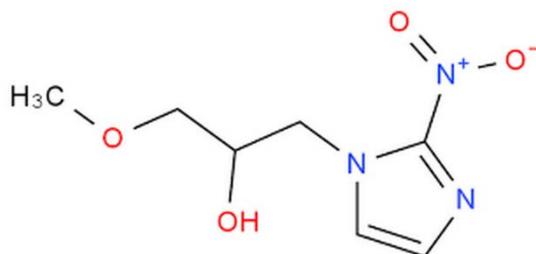


Figura 2.1.6: Estructura del misonidazol

2.2 5-NITROIMIDAZOLES

Diversos estudios han demostrado la eficacia del ronidazol y metronidazol como agentes antibacterianos y antiprotozoarios en animales y humanos así como potenciadores de las quimio y radio terapias. Una de las propiedades de sumo interés de los 5-nitroimidazoles es que en condiciones de mínima concentración de oxígeno, enzimas como la ferredoxina pueden llevar a cabo la reducción de un grupo nitro formando un compuesto reactivo que interfiere en el transporte de electrones y rompe el DNA.¹¹ Esto es ideal para el tratamiento de tumores y organismos anaerobios. Sin embargo, se ha encontrado que el ronidazol también puede provocar mutaciones por alquilación de proteínas.¹² Entre los derivados metabólicos del rondiazol se encuentran metilamina, ácido oxálico y acetamida cuya degradación hepática, y en ocasiones la bacteriana, forma derivados reactivos que pueden alquilar los grupos tiol de la cisteína.¹³

Otros estudios¹⁴ revelaron que puede ser empleado para tratamiento de gatos contra el parásito *Trichomonas foetus*. Éste es un parásito uniflagelado que afecta también a vacas, causándoles infertilidad, aborto y endometritis. En gatos causa diarrea, ya que afecta el intestino grueso de individuos menores de un año. Dicho parásito es resistente a otros medicamentos antiparasitarios como el febendazol o el metronidazol (figura 2.2.1).¹⁵

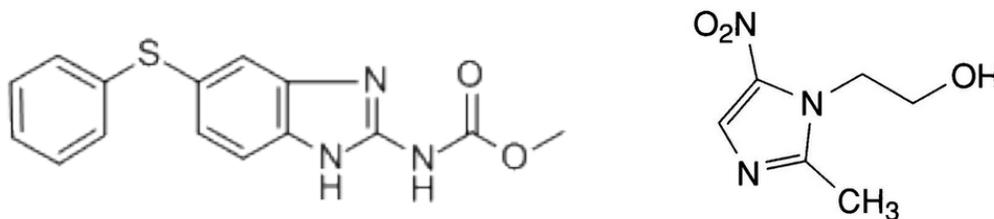


Figura 2.2.1: Estructuras del febendazol (izquierda) y metronidazol (derecha)

En un estudio realizado en gatos se encontró que el ronidazol ayudaba a la eliminación del parásito. Sólo algunos casos presentaron tics nerviosos y convulsiones que al dejar de administrar el fármaco se detuvieron.¹⁶

Algunas estructuras de los derivados de nitroimidazol se muestran a continuación:¹⁷ (figura 2.2.2)

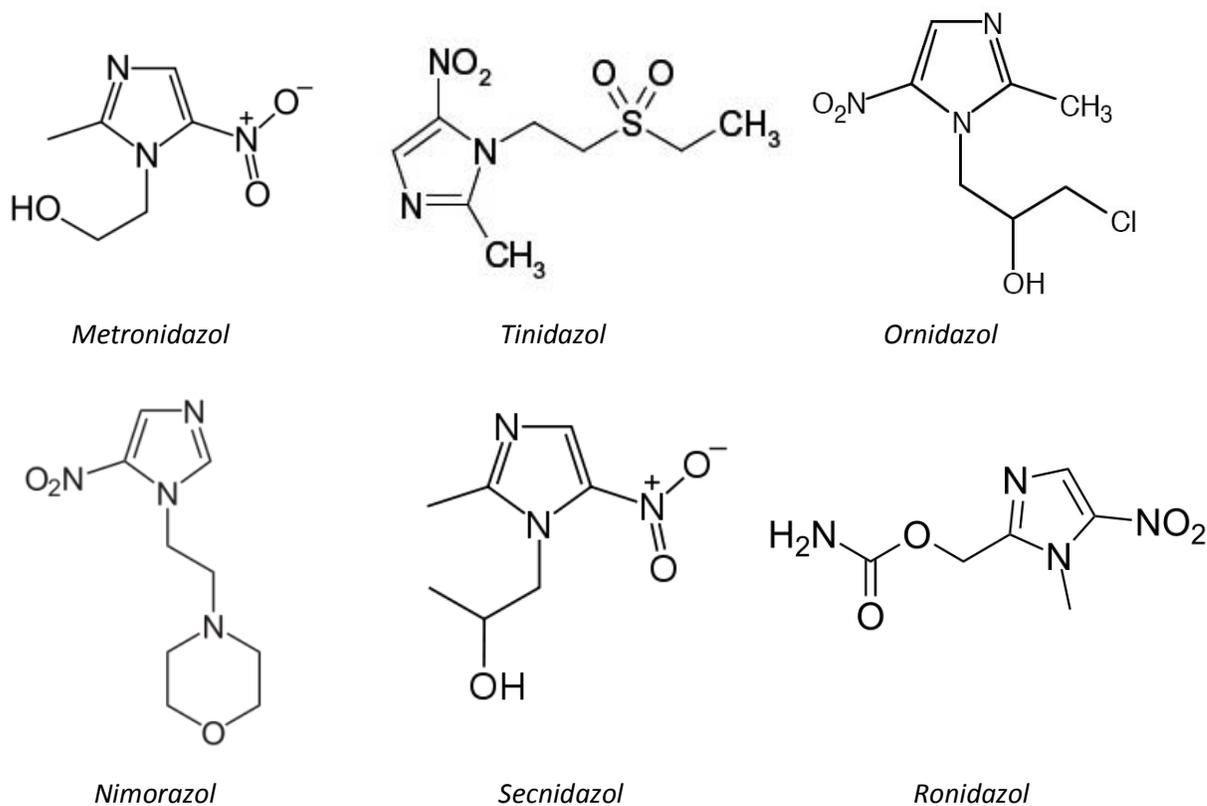


Figura 2.2.2: Estructuras de diversos 5-nitroimidazoles

Por su parte, el benznidazol (figura 2.2.3), un derivado de 2-nitroimidazol y fármaco empleado en el tratamiento del mal de chagas fue discontinuado en

2011. No fue sino hasta 2012 que se reinició su producción en Argentina, siendo reconocida por la Organización Panamericana de la Salud.¹⁸

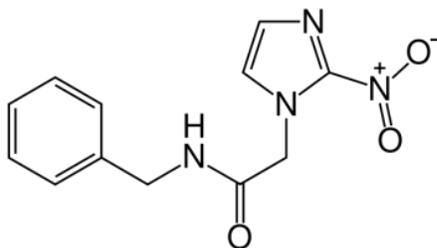


Figura 2.2.3: Benznidazol

FARMACODINAMIA DE LOS 5-NITROIMIDAZOLES

Se emplean principalmente en condiciones anaerobios debido a que para reducir el grupo nitro, se requiere un sistema reductor más fuerte que el obtenido bajo condiciones aerobias. El mecanismo de acción bactericida se debe a que el grupo nitro reducido se une al ADN y abre la cadena, impidiendo que la enzima ADNasa lo repare.¹⁹

Miwa y colaboradores investigaron el mecanismo de acción del compuesto empleado en este trabajo, el ronidazol. Se sabe que las dihidroflavinas, NADPH-citocromo P-450 reductasa, xantin oxidasa y ditionita reducen a los 5-nitroimidazoles aportándoles 4 electrones. Esto se puede observar en el paso II del mecanismo presentado en la figura 2.2.4:²⁰

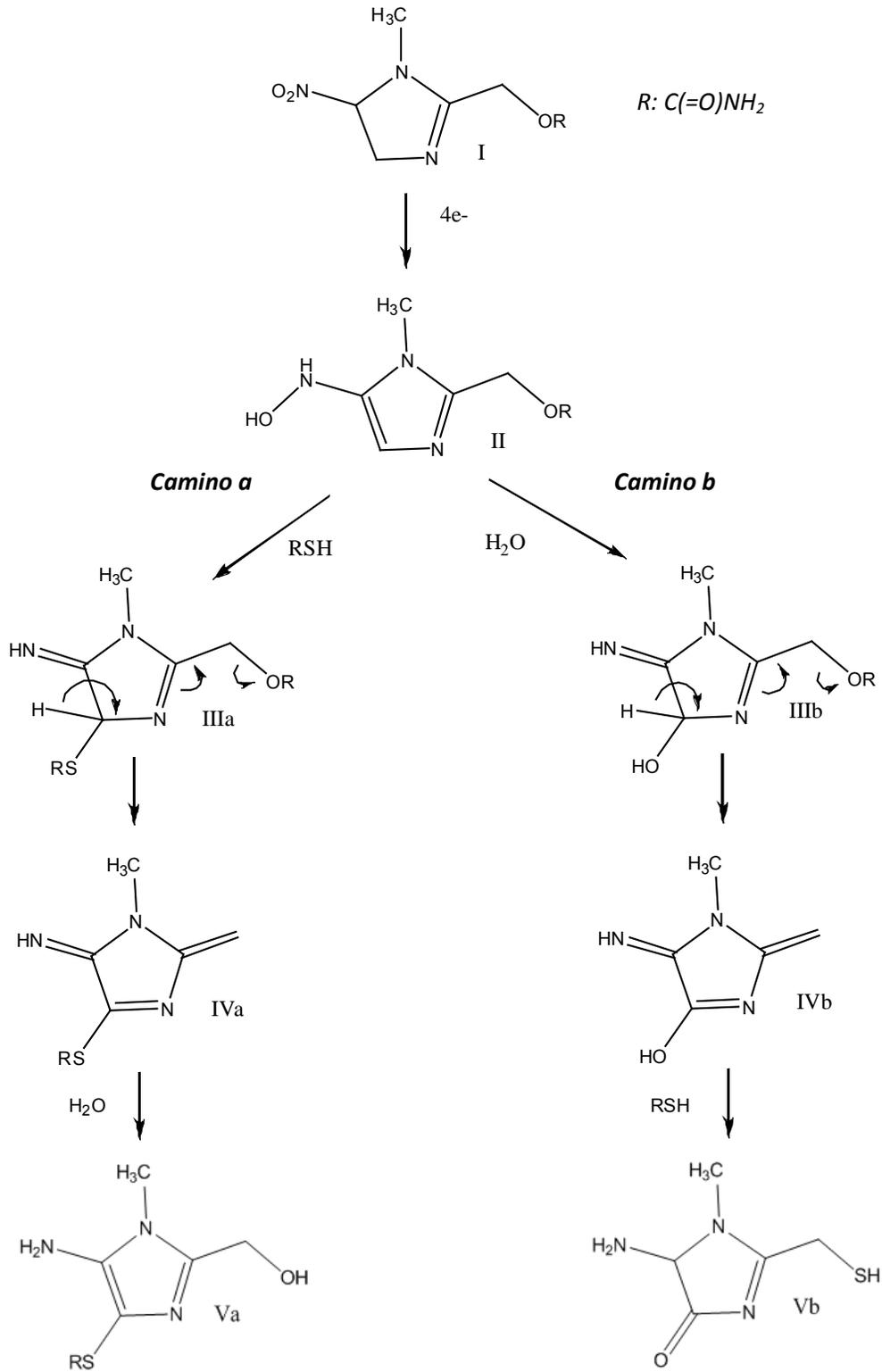


Figura 2.2.4: Mecanismos de acción propuestos para el ronidazol

La hidroxilamina activa la posición 4 para un ataque nucleofílico por parte del agua (camino b) o de algún tiol (camino a). Los intermediarios IIIa y IIIb muestran la eliminación del carbamato, generando una enamina la cual según el caso es atacado por agua (camino a) o por alguna cisteína del medio. Se proponen ambas alternativas ya que los derivados Va y Vb han sido detectados dependiendo de si la reacción se llevó a cabo *in vivo* o *in vitro*.

2.3 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON DERIVADOS IMIDAZÓLICOS

En el grupo de investigación se han sintetizado diversos compuestos de coordinación con imidazoles, desde mononucleares hasta tetranucleares. Estos compuestos de coordinación han mostrado tener una amplia diversidad estructural y modos de coordinación, presentando algunos de ellos actividad biológica. Entre los derivados de imidazoles que se han empleado como ligantes se encuentran los siguientes:

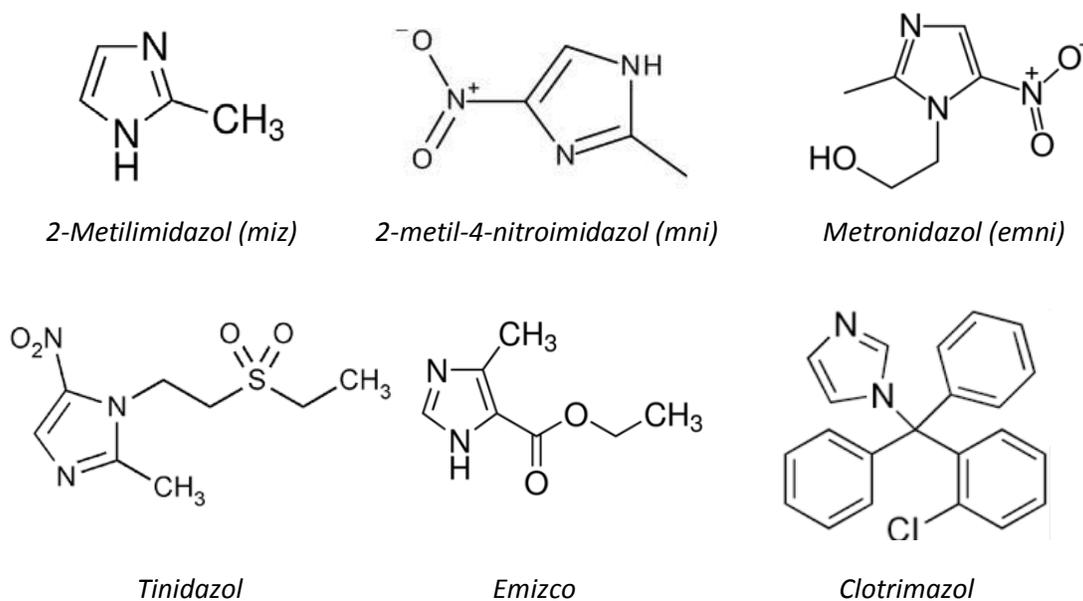


Figura 2.3.1: Derivados de imidazol

A continuación se presentarán algunos de los compuestos obtenidos con dichas moléculas.

COMPUESTOS CON 2-METILIMIDAZOL (miz)

Los compuestos de coordinación con este ligante presentaron una gran diversidad de números de coordinación y geometrías. Los compuestos $[Co(2-miz)_2Cl_2]$, $[Co(2-miz)_3Br]Br \cdot 4H_2O$ y $[Cu(2-miz)_2Br_2] \cdot CH_3OH$ presentan una geometría tetraédrica con base en evidencias espectroscópicas

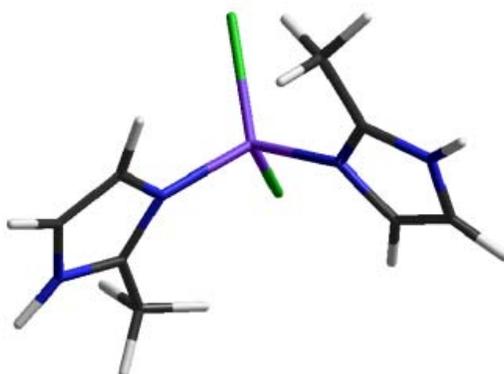


Figura 2.3.2 : Estructura del compuesto tetraédrico $[Co(2-miz)_2Cl_2]$.

Para los compuestos pentacoordinados se obtuvieron geometrías de bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada. . Las estructuras de rayos X muestran que el ligante se encuentra coordinado en forma monodentada a través del N3 del anillo imidazólico. En la figura 2.3.3 se muestran algunos ejemplos de estos compuestos y su arreglo supramolecular, así como un compuesto octaédrico de cobre (II).²²

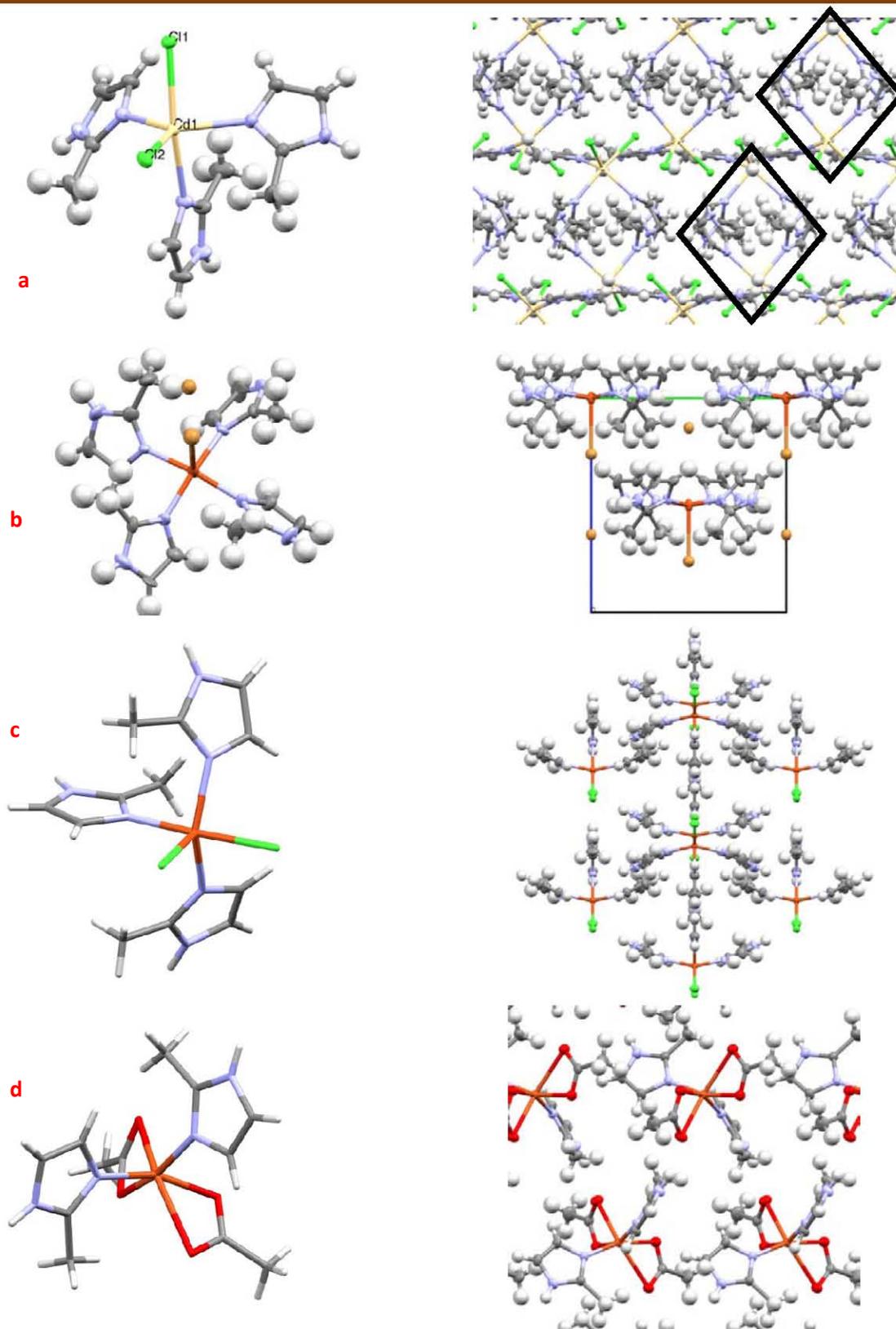


Figura 2.3.3: Estructura molecular de los compuestos a: $[Cd(2-miz)_3Cl_2]$ (bipirámide trigonal), b: $[Cu(2-miz)_4Br]Br$ (pirámide de base cuadrada), c: $[Cu(2-miz)_3Cl_2]$ (bipirámide trigonal) y d: $[Cu(2-miz)_2(OAc)_2]$ (octaédrico)

El compuesto $[Cd(2-miz)_3Cl_2]$ (a) pertenece al sistema monoclinico $P2_1/n$ y su arreglo asemeja una reja, mientras que el compuesto $[Cu(2-miz)_4Br] \cdot Br$ (b) pertenece al sistema ortorrómbico grupo espacial $Pnn2$, con una molécula en el centro de la celda unidad y otras cuatro localizadas en los vértices de la cara superior. Por otra parte, el compuesto $[Cu(2-miz)_3Cl_2]$ (c) pertenece al sistema ortorrómbico grupo espacial $Pnma$ y presenta un arreglo de hojas plegadas a lo largo del eje a. Finalmente el compuesto $[Cu(2-miz)_2(OAc)_2]$ (d) también pertenece al sistema ortorrómbico grupo espacial $P2_12_12_1$, con un arreglo supramolecular de láminas alternadas. Cabe resaltar que la versatilidad en las geometrías obtenidas se debió en gran parte al pequeño tamaño del 2-metilimidazol, y que el grupo metilo no ocasiona gran impedimento estérico.

COMPUESTOS CON 2-METIL-4-NITROIMIDAZOL (mni)

Este ligante se comporta como bidentada ya que el oxígeno del grupo nitro participa en la coordinación hacia el átomo de cobre. Pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ y su arreglo supramolecular a lo largo del eje c son láminas alternadas. En la figura 2.3.4 se muestra un compuesto de cobre (II).²¹

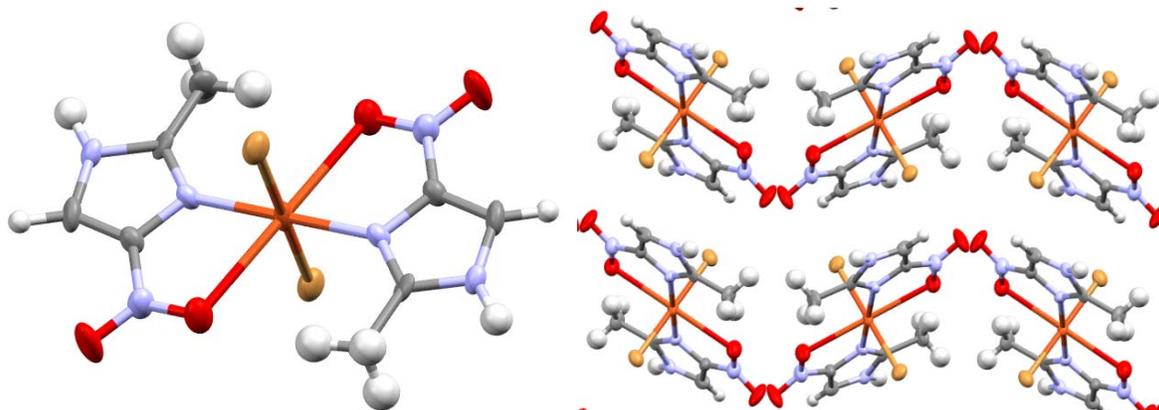


Figura 2.3.4: Estructura y arreglo supramolecular del compuesto $[Cu(mni)_2Br_2]$. Los ángulos de los anillos quelato (N-Cu-O) de 71.92° muestran que se trata de un octaedro distorsionado

COMPUESTOS CON METRONIDAZOL (emni)

Con el 2-metil-5-nitro-1-imidazoletanol se obtuvieron compuestos con las siguientes fórmulas: $[Cu(emni)_2\mu Cl(H_2O)]_2Cl$, $[Cu(emni)_2\mu(AcO)]_2$, $[Cu(emni)_2Cl_2]$, $[Zn(emni)_2Cl_2]$, $[Zn(emni)_2Br_2]$, (emni= 1(β -hidroxietil)-2-metil-5-nitroimidazol) los cuales presentan un sistema monoclinico, mientras que el compuesto $[Co(emni)_2Cl_2]$, presenta un sistema ortorrómbico.²¹ De los compuestos anteriores, el $[Zn(emni)_2Cl_2]$, $[Zn(emni)_2Br_2]$ y $[Co(emni)_2Cl_2]$ son isoestructurales con una geometría tetraédrica con el ligante emni coordinado de forma monodentada. Esto es importante, ya que se ha demostrado que el N3 del anillo imidazólico es el sitio preferente a la coordinación (figura 2.3.5).

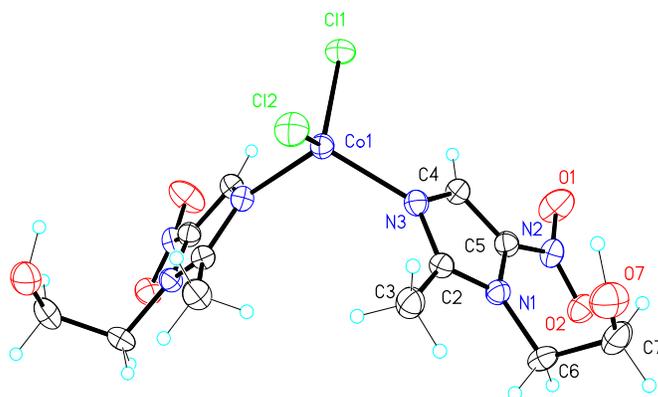


Figura 2.3.5: Estructura molecular del compuesto $[Co(emni)_2Cl_2]$.

Este compuesto presenta un arreglo supramolecular en forma de hojas plegadas (figura 2.3.6).

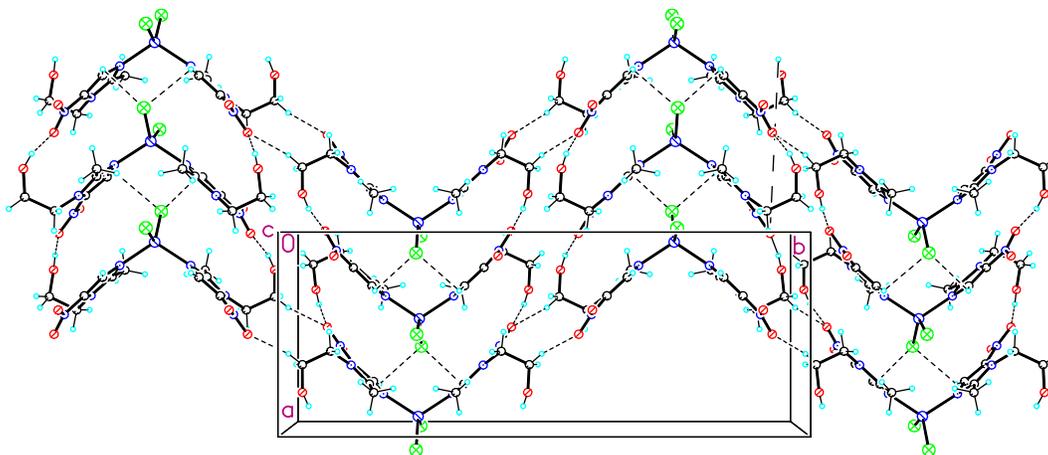


Figura 2.3.6: Representación ortep del compuesto $[Co(emni)_2Cl_2]$. El ángulo $Cl1 - Co - Cl2$ es de $120.4(5)^\circ$

Los compuestos $[Zn(emni)_2Cl_2]$, $[Zn(emni)_2Br_2]$ y $[Co(emni)_2Cl_2]$ tienen ángulos X-M-X de 115.9 , 115.5 y 114.7° respectivamente. A pesar de también ser tetraédricos, presentan un arreglo de zig-zag (figura 2.3.7).

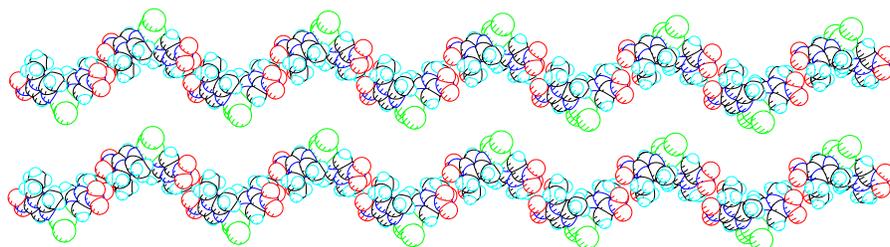


Figura 2.3.7: Arreglo supramolecular de los compuestos $[Zn(emni)_2Cl_2]$, $[Zn(emni)_2Br_2]$ y $[Co(emni)_2Cl_2]$. Claramente se observa un apilamiento tipo Zig-Zag

COMPUESTOS CON TINIDAZOL (tnz)

Dentro del trabajo con 5-nitroimidazoles también se han estudiado compuestos de coordinación con tinidazol (1-(2-etilsulfonietil)-2-metil-5-nitroimidazol), el cual forma compuestos de coordinación mononucleares con halogenuros y nitratos metálicos junto con dos moléculas de ligante.²³

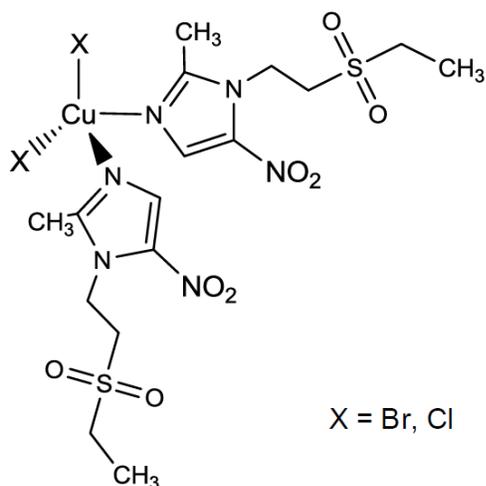


Figura 2.3.8 : Ejemplo de las estructuras propuestas para los compuestos con cobre (II) $[Cu(tnz)_2X_2]$

Específicamente el compuesto $[Cu(tnz)_2Cl_2]$ con cloruros de cobre presenta un comportamiento interesante ya que se obtuvieron dos conforméromos los cuales presentaron coloración verde (cinético) y amarillo (termodinámico). El conforméromo cinético se transformó en el termodinámico en el cual uno de los ligantes se pliega, presentando interacciones $S=O \cdots \pi$ con ambos anillos aromáticos. Su energía de estabilización es de 12.96 Kcal/mol (calculado mediante el método Moller Plesset). (figura 2.3.9). En cuanto al arreglo supramolecular, el compuesto cinético forma un arreglo tipo zig-zag, mientras que el termodinámico forma canales, ambos a lo largo del eje a.

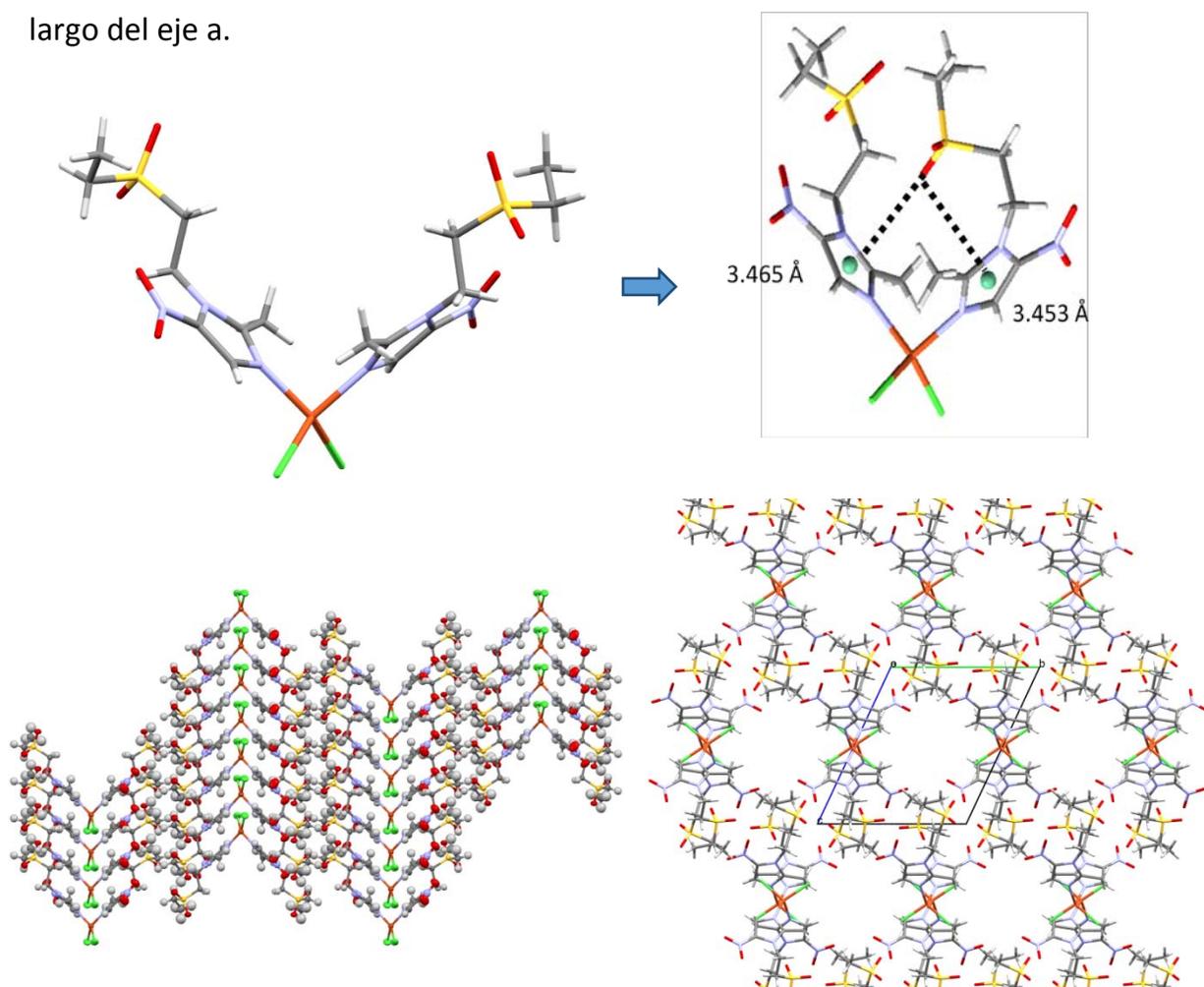


Figura 2.3.9: Conforméromos y arreglos supramoleculares del compuesto $[Cu(tnz)_2Cl_2]$. Lado izquierdo: conforméromo cinético (verde). Lado derecho: conforméromo termodinámico (amarillo)

Las interacciones intermoleculares fueron estudiadas a fin de elucidar los enlaces débiles que estabilizan las estructuras cristalinas. Los compuestos cristalizaron en un arreglo tipo mariposa, estabilizados por interacciones $S=O \cdots \pi$ y $X \cdots \pi$ (figura 2.3.10). Las distancias van de 2.74 a 3.09 Å para las interacciones $H \cdots O$ y $N \cdots O$ (O del sulfonilo) hasta 3.66 Å para $Cl-\pi$.²⁴ El conformero cinético cristalizó bajo el sistema cristalino triclinico, grupo espacial P-1, mientras que el termodinámico cristalizó bajo el sistema monoclinico, grupo espacial C 2/c

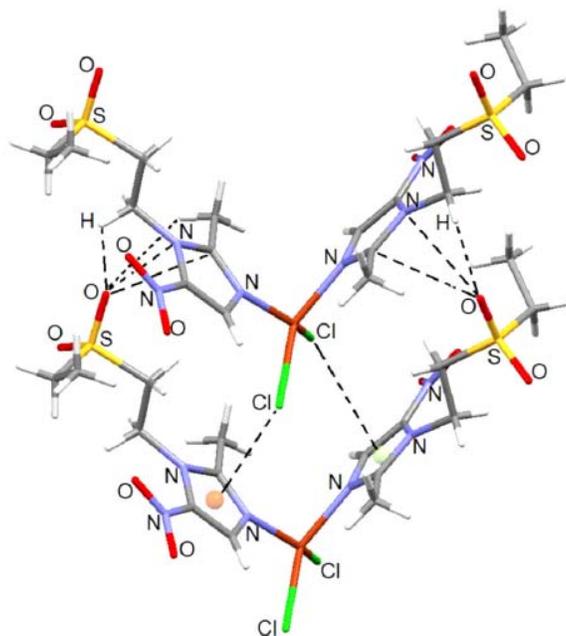


Figura 2.3.10: Arreglo de mariposa e interacciones intermoleculares tipo π del compuesto $[Cu(tnz)_2Cl_2]$

Empleando nitrato de cobalto se obtuvo un compuesto octaédrico en el cual los nitratos se coordinaron de manera bidentada (figura 2.3.11).

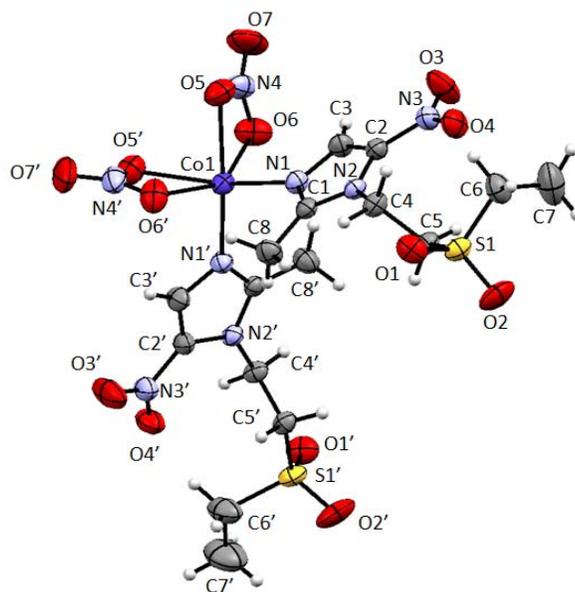


Figura 2.3.11: Compuesto octaédrico de $[Co(tnz)_2(NO_3)_2]$

COMPUESTOS CON EMIZCO

El etil-5-metil-4-imidazolcarboxilato (emizco) tuvo especial preferencia por la coordinación bidentada vía el N3 del anillo imidazólico y el oxígeno carbonílico formando anillos quelato.^{25,26} La geometría de los compuestos con nitratos fue octaédrica (figura 2.3.12):

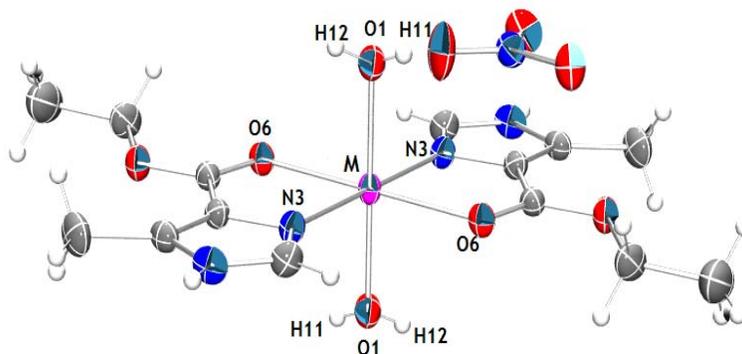


Figura 2.3.12: Estructura general de los compuestos $[M(emizco)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ donde $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$ y Cd^{2+}

En cuanto a su estructura supramolecular, esta fue de tipo escalera (figura 2.3.12) y el compuesto cristalizó en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$.

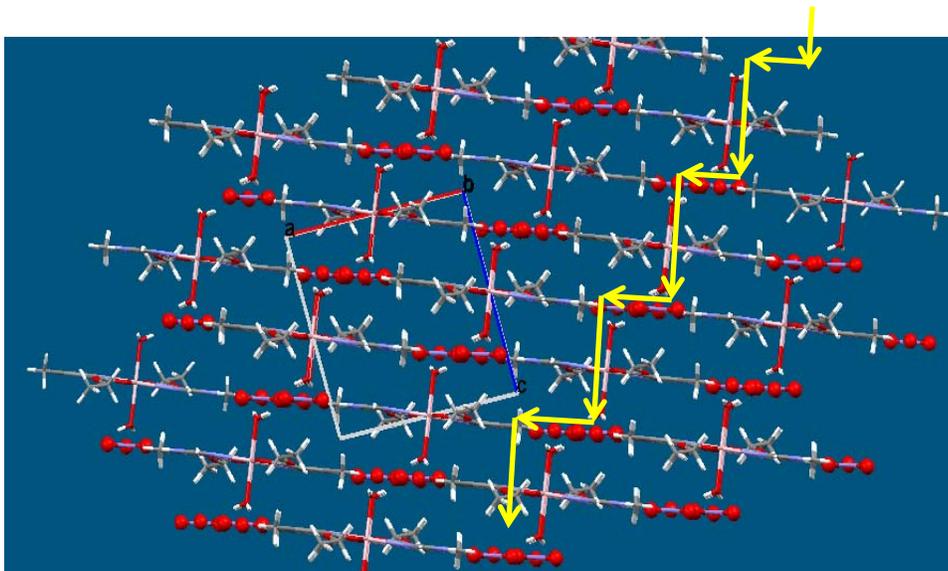


Figura 2.3.13: Arreglo supramolecular de tipo escalera de los compuestos $[M(emizco)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$

COMPUESTOS CON CLOTRIMAZOL (clotri)

Con el 1-[(2-clorofenil)-difenil-metil]imidazol, clotrimazol (clotri) se sintetizaron diversos compuestos, con cobalto (II), cobre (II) y zinc (II). La variedad estructural que presentan estos compuestos es amplia, yendo desde geometrías tetraédricas, cuadrado planas, pirámide de base cuadrada y octaédricas con dos, tres y cuatro moléculas de clotrimazol coordinadas. Se presentan dos ejemplos de dichos compuestos así como su arreglo supramolecular.²⁷

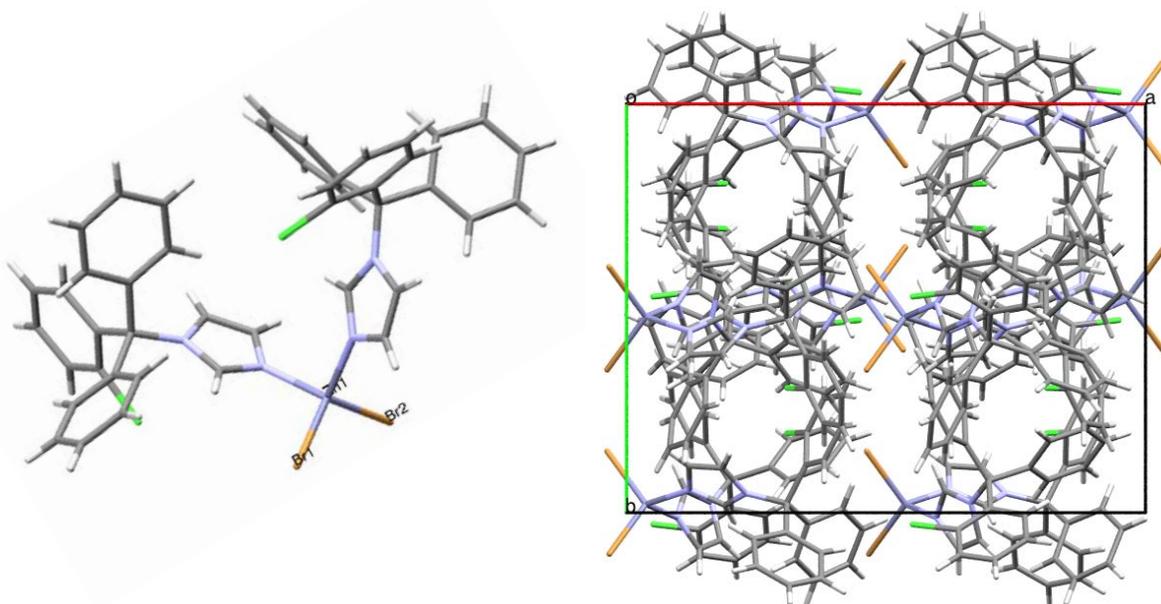


Figura 2.3.14: Estructura del compuesto tetraédrico $[Zn(\text{clotri})_2\text{Br}_2]$ y su arreglo supramolecular en forma de tubos. El compuesto pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, grupo espacial $Pbca$.

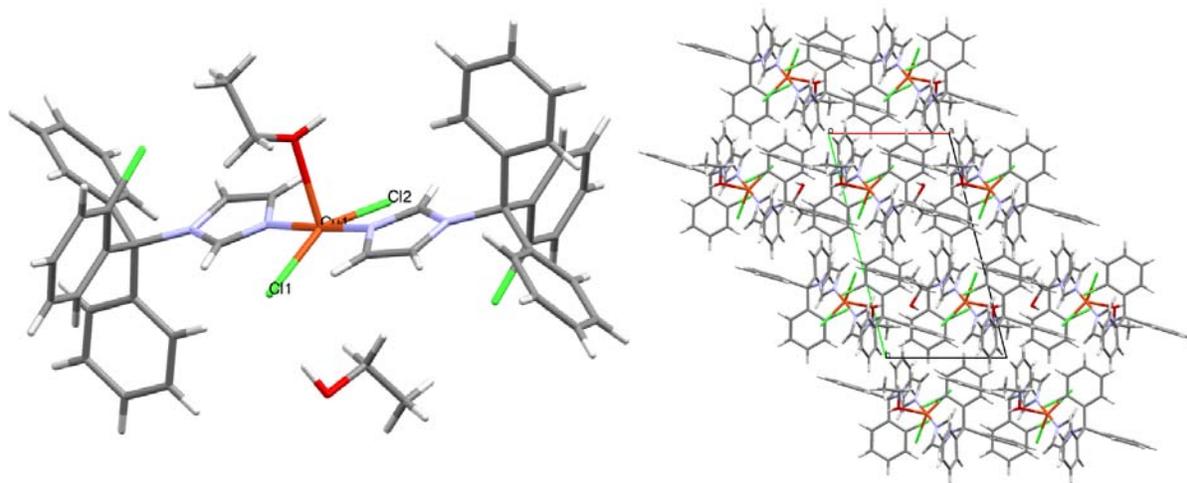


Figura 2.3.15: Estructura del compuesto pentacoordinado $[Cu(\text{clotri})_2(\text{EtOH})\text{Cl}_2](1 \cdot \text{EtOH})$ y su arreglo supramolecular en forma de escalera. El compuesto pertenece al sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P-1$

COMPUESTOS DINUCLEARES

Adicionalmente a los compuestos mononucleares se han obtenido compuestos dinucleares con acetato de cobre por ejemplo con metronidazol²¹ y tinidazol²³. El acetato de cobre posee en sí la misma estructura dinuclear presentada. La obtención de este tipo de compuestos revela que estos ligantes son débiles ya que se conserva el centro dinuclear de cobre con cuatro acetatos puente y sólo se lleva a cabo la sustitución de moléculas de agua axiales por moléculas de ligante.

La estructura obtenida por difracción de rayos X del compuesto con metronidazol revela la existencia de una interacción Cu-Cu. Como se puede observar, la estructura es análoga a las obtenidas con otros ligantes (figura 2.3.15).

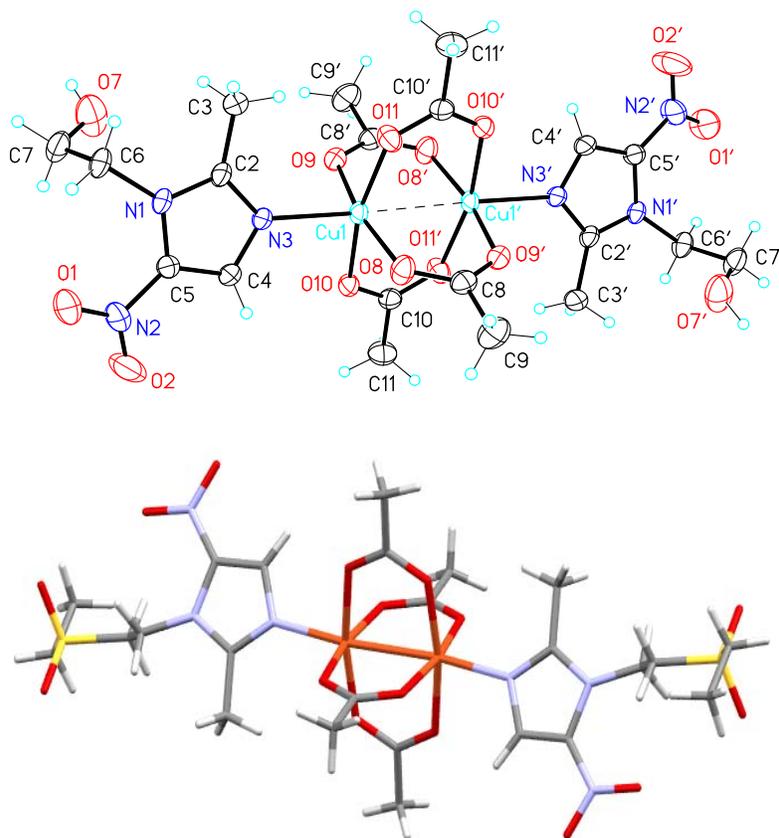


Figura 2.3.16: Ejemplo de la estructura molecular de los compuestos $[Cu(emni)\mu(AcO)_2]_2$ y $[Cu(tnz)\mu(AcO)_2]_2 \cdot H_2O$

Otro tipo de compuestos dinucleares es mediante puentes cloro, como el que presentó el compuesto $[Cu(emni)_2\mu Cl(H_2O)]_2Cl$.²¹ (figura 2.3.16)

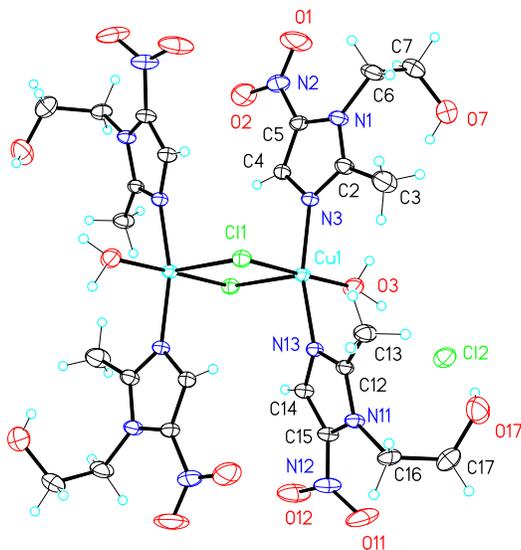


Figura 2.3.17: Estructura del compuesto $[Cu(emni)_2\mu Cl(H_2O)]_2Cl$

En este caso los centros metálicos presentan una geometría de bipirámide trigonal en la que dos de los átomos de la base son los cloruros. Este compuesto presenta una estructura supramolecular en forma de hojas.

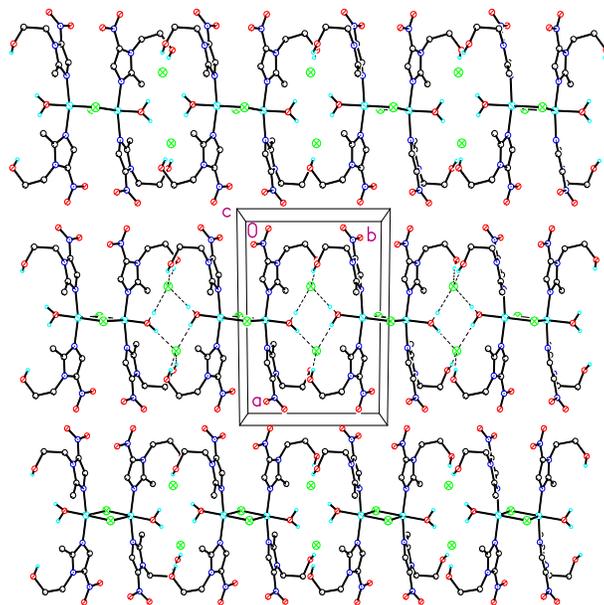


Figura 2.3.18: Arreglo supramolecular de hojas del compuesto $[Cu(emni)_2\mu Cl(H_2O)]_2Cl$

La amplia gama de geometrías que los compuestos con derivados de imidazol pueden adoptar, muestra la forma en que los sustituyentes que presente el anillo afecta su arreglo supramolecular.

2.4 REFERENCIAS

- 1: Beyer W., *Manual de Química Orgánica*, ed. Reverté, **1987**, p 800
- 2: Martindale W., *The Extra Pharmacopeia*, The London Pharmaceutical Press, 28th ed., **1982**.
- 3: Trivedi M., Gabhe S., Vachhani U., Patel R., Shah C., *J. Chem. Pharm. Res.*, **2011**, 3, 313
- 4: Shalini K., *Der Chemica Sinica*, **2010**, 1, 36
- 5: Dewick P. M., *Medicinal natural products: a biosynthetic approach.*, John Wiley and Sons, **2009**.
- 6: Congiu C., Cocco M. T., Onnis V., *Bioorg. & Medi. Chem. Lett.*, **2008**, 18, 989
- 7: Shingalapur R. V., Hosamani K. M., Keri R. S., *Eur J Med Chem.*, **2009**, 44, 4244
- 8: Schwebke J. R., Desmond R. A., *Am. J. Obstet. Gynecol.*, **2011**, 204, 211
- 9: Wardman P., *Clin Oncol (R Coll Radiol).*, **2007**, 19, 397
- 10: Weinfeld B., Weinfeld M., Garry W., *Biochemistry*, **1993**, 32, 2186
- 11: Müller M., *Biochem. Pharma.*, **1986**, 35, 37
- 12: Miwn G., Wislocki P., Bagan E., *Biological and Reactive Intermediates*, Vol. III, **1986**, 527
- 13: Miwa G., West S., Walsh J., Wolf F., Lu A., *Chem. Biol. Interact.*, **1982**, 41, 297
- 14: Muller M., Lindmark D., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **1976**, 9, 696
- 15: Foster D.M., Gookin J. L., Poore M. F., Stebbins M. E., Levy M.G., *J. Am. Vet. Med. Assoc.*, **2004**, 225, 888
- 16: Gookin J. L., Copple C. N., Papich M. G., Poore M. W., Stauffer S. H., Birkenheuer A. J., Twedt D. C., Levy M., *J. Vet. Int. Med.*, **2006**, 20, 536
- 17: Vives E., Ventriglia D., Medvedovskyt D., Rothlin R., *Nitroimidazoles y Nitrofuranos*, **2004**, 20.

- 18: Fragata A., *Tratamiento Etiológico da Doença de Chagas*, Fundação Nacional de Saúde, Brasília, **1996**
- 19: Lamp K. C., Freeman C. D., Klutman N. E., Lacy M. K., *Clin Pharmacokinet.* **1999**, 36, 353
- 20: Miwa G. T., Wang R., Alvaro R., Walsh J. S., Lu A., *Biochem. Pharma.*, **1986**, 35, 33
- 21: Galván N., Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II) Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, **2001**
- 22: Cruz M. C., Síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación de Co^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} con el 2-metilimidazol Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, **2007**
- 23: Castro R., Química de coordinación de compuestos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica, Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, **2014**.
- 24: Alfaro I., López H., Mijango E., Duarte A. M., Rodríguez G., Bernal M. I., Contreras R., Flores A., Barba N. *Polyhedron*, **2014**, 67, 373
- 25: Montes J., Escartín C., Castillo S., Rodríguez E., Bernés S., Rosales M., Barba N., *J. Inorg. Biochem.* , **2005**, 99, 1676
- 26: Barrera V., Ramírez R., Rodríguez E., and Barba N., *J. Mex. Chem. Soc.* **2012**, 56, 51
- 27: Betanzos S., Gómez C., Barrón L., Gracia I., Flores M., Barba N., *J. Inorg. Biochem.*, **2012**, 114, 82

OBJETIVOS

HIPÓTESIS

Los 5-nitroimidazoles suelen coordinarse por el N3 ya que es el átomo que mayor densidad electrónica posee en el anillo. Al poseer otros átomos donadores de densidad electrónica (N y O) en el sustituyente del C2, se propone que estos podrían coordinarse al centro metálico, actuando como un ligante bidentado.

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar compuestos de coordinación de ronidazol con metales de transición de configuración $3d^n$ ($n=7, 8, 9, 10$) y grupo 12 para conocer los modos de coordinación del ligante.

OBJETIVOS PARTICULARES

Sintetizar compuestos con los cloruros, bromuros, nitratos y acetatos de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} para posteriormente caracterizar los compuestos obtenidos mediante varias técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

Estudiar la forma de coordinación del ronidazol, establecer cuáles son los átomos coordinantes así como las características geométricas del metal.

Investigar las interacciones inter e intramoleculares que estabilizan las geometrías de los compuestos como sus arreglos supramoleculares.

PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y LIGANTE

Se emplearon las sales metálicas $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (98%) de Mallinckrodt, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%) de Merck, $\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%), $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%) y HgCl_2 (98.2%) de Baker, $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%) y HgBr_2 (98%) de Sigma Aldrich sin tratamiento previo.

El ligante utilizado fue el ronidazol (*1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il*)metilcarbamato (>95%) de Fluka.

Los disolventes empleados fueron acetona, etanol y acetato de etilo de Baker grado analítico.

4.2 INSTRUMENTACIÓN

La caracterización tanto del ligante como de los compuestos obtenidos se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y analíticas como son: Espectroscopía de infrarrojo (IR), espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis-NIR en estado sólido, difracción de rayos x y análisis elemental de C, H, N.

El equipo empleado para el análisis de infrarrojo de los sólidos obtenidos fue el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1605 mediante reflectancia total atenuada (ATR) en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

Los análisis elementales se realizaron en un equipo Fisons Instruments modelo EA1108 (CHNS-O) con estándar de cistina. Estos dos equipos se encuentran en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM.

Procedimiento Experimental

Los espectros electrónicos fueron obtenidos en un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR marca Varian en el intervalo de 40000 a 5000 cm^{-1} ubicado en el laboratorio 211 de la División de estudios de Posgrado en la Facultad de Química de la UNAM. La técnica empleada fue reflectancia difusa en estado sólido.

El momento magnético de los compuestos se determinó utilizando una balanza de susceptibilidad magnética Johnson Matthey tipo MSB modelo MK II 13094-3002, con el método de Gouy y a temperatura ambiente en el laboratorio 211 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química.

Los análisis de rayos X de monocristal se realizaron en el difractorómetro Bruker Smart APEX I con fuente de radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

También se empleó el difractorómetro Oxford Diffraction Gemini A con detector CCD con fuente de radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Las estructuras fueron resueltas tanto por métodos directos para los compuestos de Co(II), Cu(II), Zn(II) como por Patterson para Hg(II) y Cd(II). Para la resolución se empleó el programa SHELXS-97 y se refinaron con el programa SHELXL-2014.¹

4.3 ESQUEMA GENERAL DE REACCIÓN

La estructura del ronidazol es:

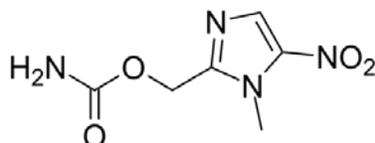


Figura 4.1: Ronidazol (ron) (1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il)metil-carbamato

El esquema general de reacción es el siguiente:

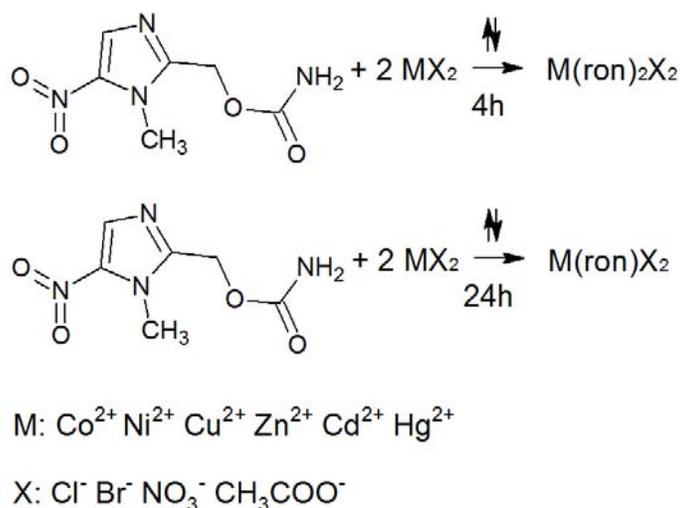


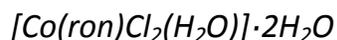
Figura 4.2 : Método general de síntesis.

La mezcla de disolventes se especifica para cada caso

Para todos los experimentos la proporción estequiométrica empleada siempre fue 2:1 metal/ligante. Se emplearon 0.01, 0.05, 0.1 mol de ligante. Las sales metálicas empleadas fueron de cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II), cadmio(II) y mercurio(II).

Procedimiento Experimental

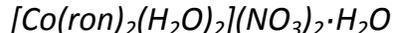
Síntesis de compuestos de cobalto



A una solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.474 g, 2 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 24 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo un sólido azul (rendimiento 73%).

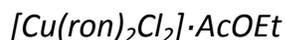


A una solución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.474 g, 2 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación produjo un sólido azul (rendimiento 69%).



A una solución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ((0.029 g, 0.1 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.010 g, 0.05 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo pequeños cristales rosa adecuados para difracción de Rayos X (rendimiento 48%)

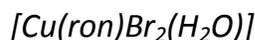
Síntesis de compuestos de cobre



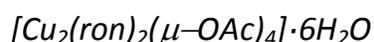
A una solución de CuCl_2 ((0.341 g, 2mmol) en etanol (15 ml) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetato de etilo (15 ml). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La

Procedimiento Experimental

evaporación lenta produjo pequeños cristales prismáticos verdes adecuados para difracción de rayos X (rendimiento 78%)



A una solución de CuBr_2 (0.448g, 2 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 24 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo un sólido color verde muy oscuro (rendimiento 63%)



A una solución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (0.399g, 2 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 24 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo un sólido color azul cielo (rendimiento 52%)

Síntesis de compuestos de zinc



A una solución de ZnCl_2 (0.136 g, 1 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.10 g, 0.5 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo pequeños cristales prismáticos incoloros adecuados para difracción de rayos X (rendimiento 76%)



A una solución de ZnBr_2 (0.026 g, 0.1 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.010 g, 0.05 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La

Procedimiento Experimental

evaporación lenta produjo pequeños cristales prismáticos incoloros adecuados para difracción de rayos X (rendimiento 70%)

Síntesis del compuesto de cadmio

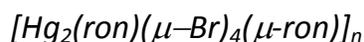


A una solución de $CdBr_2$ (0.688 g, 2 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo pequeños cristales prismáticos incoloros adecuados para difracción de Rayos X (rendimiento 74%)

Síntesis de compuestos de mercurio

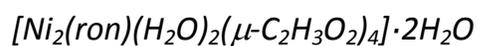


A una solución de $HgCl_2$ (0.0271 g, 0.1 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.010 g, 0.05 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 4 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo pequeños cristales prismáticos incoloros adecuados para difracción de rayos X (rendimiento 68%)



A una solución de $HgBr_2$ (0.720 g, 2mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 24 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo pequeños cristales prismáticos incoloros adecuados para difracción de rayos X (rendimiento 77%)

Procedimiento Experimental



A una solución de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (0.496 g, 2 mmol) en etanol (15 mL) se le añadió una solución de ronidazol (0.200 g, 1 mmol) en acetona (15 mL). La solución se calentó a reflujo por 24 horas. Se dejó en evaporación a temperatura ambiente. La evaporación lenta produjo un sólido verde claro (rendimiento 57%)

RESULTADOS

5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL *(1-metil-5-nitro-1H-imidazol-2-il)metil-carbamato*

El ronidazol forma cristales transparentes, los cuales pertenecen al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$. Su estructura molecular, la cual ya había sido obtenida anteriormente¹ y la cual se resolvió nuevamente, se presenta a continuación:

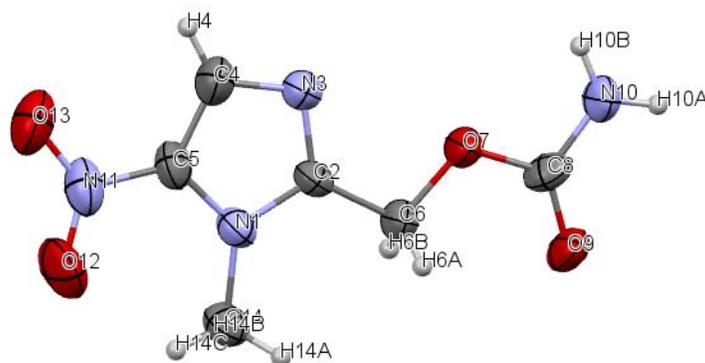


Figura 5.1.1 : Estructura ORTEP del ronidazol al 50% de probabilidad

Dentro del arreglo cristalino, se observa la formación de laminillas (figura 5.1.2). Esto se ve reflejado en el arreglo de los cristales obtenidos, el cual es como un conjunto de hojas que emergen de un punto central.

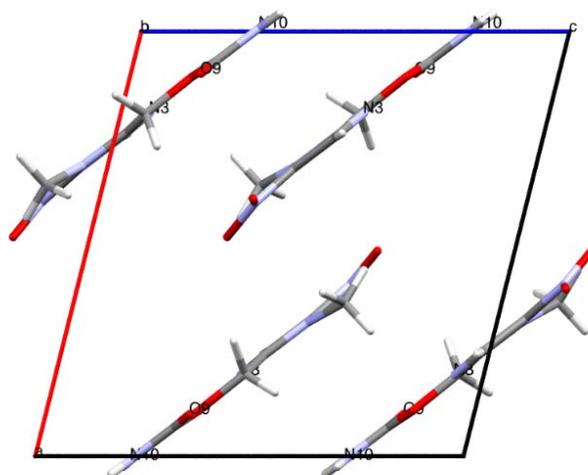


Figura 5.1.2: Arreglo cristalino del ronidazol.

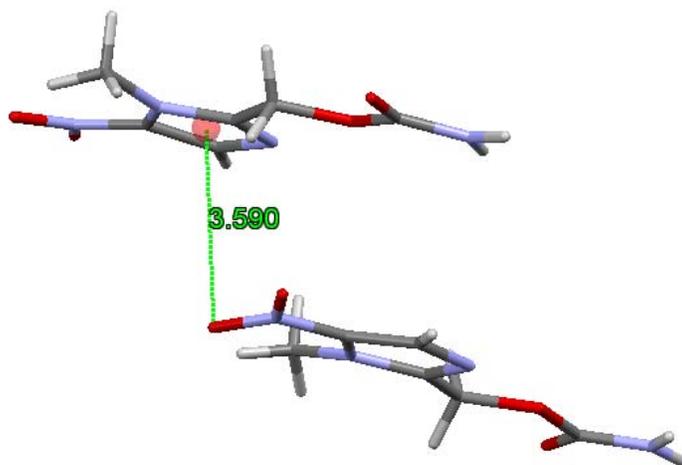


Figura 5.1.3: Interacciones intermoleculares tipo $O \cdots \pi$ en la estructura del ronidazol.

Se propone que existan interacciones tipo π entre el anillo imidazólico y el oxígeno del grupo nitro (figura 5.1.3). Son de carácter débil puesto que la distancia es de 3.59 Å y el ángulo anillo-O-N es de 91° . La interacción que se da entre los orbitales del oxígeno con la nube π del anillo adyacente es de tipo perpendicular. En la representación a lo largo del eje b (figura 5.1.4), es posible observar el arreglo de laminas del ronidazol. La estabilización viene dada por las interacciones de

puentes de hidrógeno de fuerza media que cada molécula forma con otras dos relacionadas por simetría.

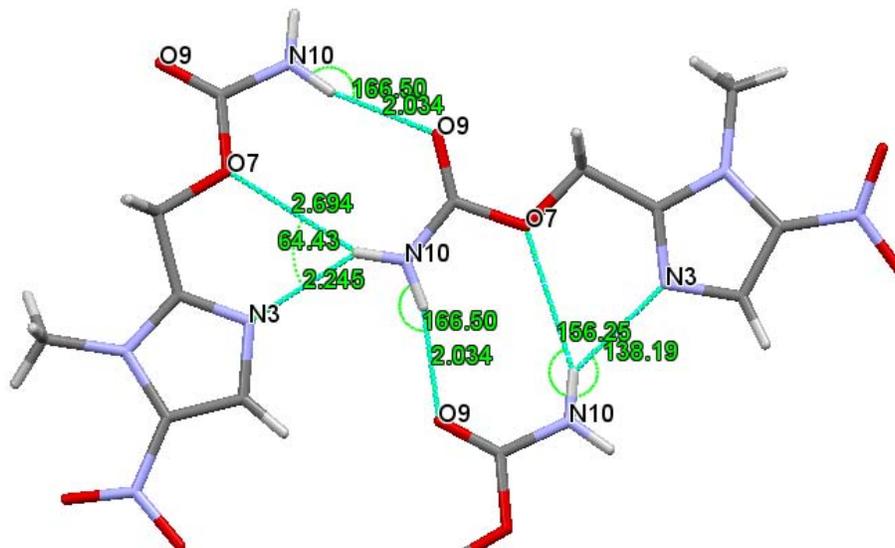


Figura 5.1.4: Puentes de hidrógeno intermoleculares que dan lugar al arreglo de láminas.

ANÁLISIS ELEMENTAL

En la tabla 5.1.2 se muestra el análisis elemental del ronidazol a fin de corroborar si no había sido contaminado:

Tabla 5.1.1: Análisis elemental del ronidazol

Compuesto	Ronidazol		
Elementos	%C	%H	%N
Calculado	36.01	4.03	27.99
Experimental	35.75	3.97	27.99

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

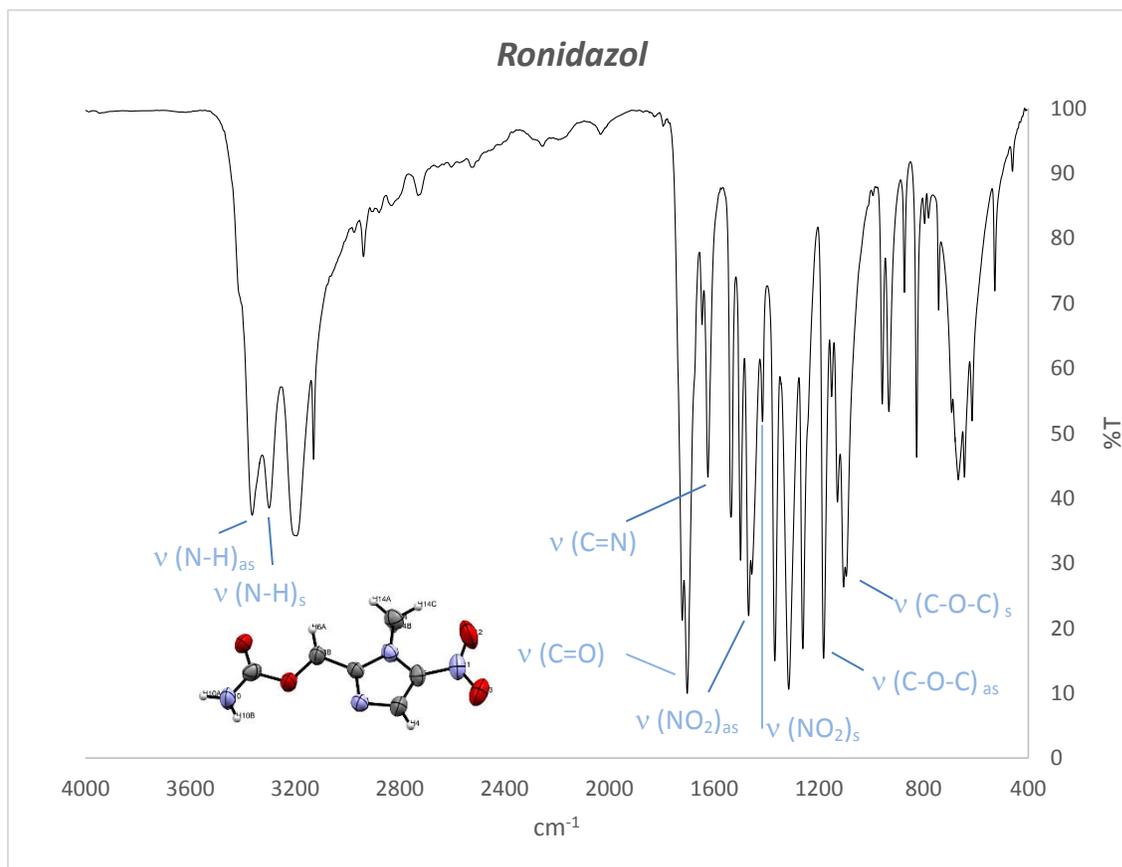


Figura 5.1.5: Espectro de infrarrojo del ronidazol

El espectro de infrarrojo del ronidazol (figura 5.1.5) muestra bandas características asociadas al grupo amino en 3365 cm^{-1} (vibración asimétrica del enlace N-H), 3295 cm^{-1} (vibración simétrica) y 826 cm^{-1} (torsión). Para el grupo carbamato se observan el 1702 cm^{-1} (estiramiento C=O), 1182 cm^{-1} (vibración asimétrica del enlace C-O-C) y un desdoblamiento de la banda simétrica en 1105 y 1095 cm^{-1} (vibración simétrica C-O-C). La banda C-O-C tendrá relevancia si interactúa el grupo carbamato con el centro metálico. El grupo nitro muestra dos bandas en 1467 y 1367 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones asimétrica y

simétrica respectivamente. Finalmente para el anillo aromático se tienen las vibraciones C=N (1623 cm^{-1}) y N-C-N (1414 cm^{-1}).

ESPECTRO ELECTRÓNICO

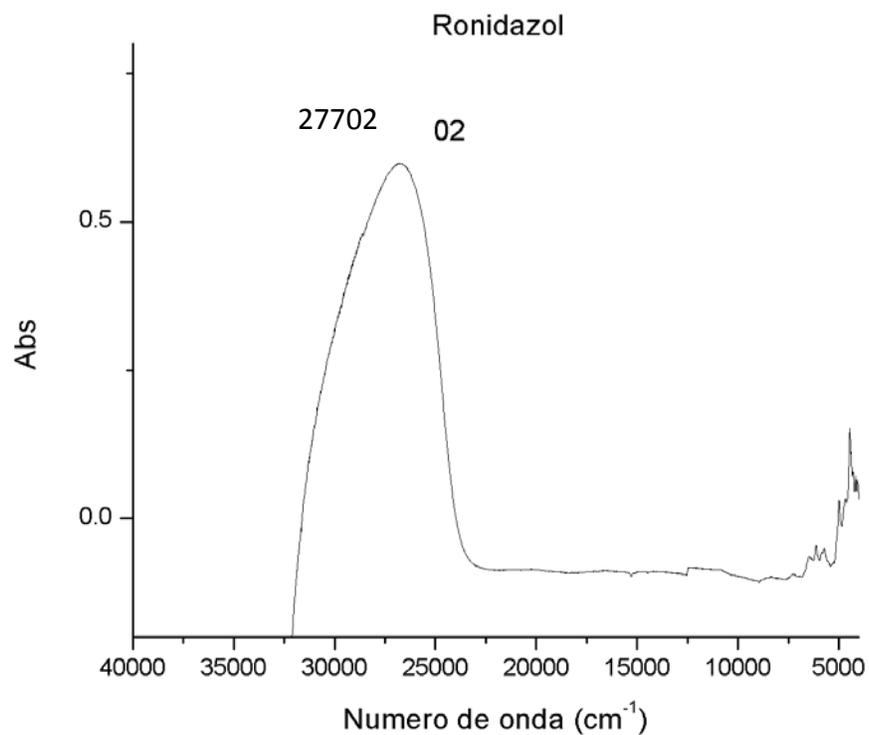


Figura 5.1.6: Espectro electrónico del ronidazol

En el espectro electrónico del ligante sólo se observa una banda debida a la transición electrónica intramolecular $\pi^* \leftarrow \pi$.

A continuación se presentará la discusión de los compuestos obtenidos de acuerdo a la geometría que presentaron sus centros metálicos. En primer lugar se presentarán los compuestos mononucleares tetra, penta y hexacoordinados. Posteriormente se discutirán los dinucleares.

5.2 COMPUESTOS TETRACOORDINADOS

COMPUESTOS DE COBALTO (II)

[Co(ron)₂Cl₂] y [Co(ron)Cl₂(H₂O)]·2H₂O

Se llevaron a cabo dos reacciones con cloruro de cobalto y ronidazol variando el tiempo de reacción (4 y 24 horas). En ambos casos las relaciones estequiométricas fueron las mismas, se obtuvieron dos compuestos distintos de color azul cobalto. Tras 4 horas se obtuvo el compuesto $[Co(ron)_2Cl_2]$ mientras que el compuesto $[Co(ron)Cl_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ fue obtenido con 24 horas de reacción. Las moléculas de hidratación en este y siguientes compuestos provienen de las sales hidratadas que se emplearon como reactivos.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.2.1: Análisis elemental de los compuestos con cloruro de cobalto

Compuesto	$[Co(ron)_2Cl_2]$			$[Co(ron)Cl_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$		
Elementos	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Calculado	27.22	3.04	21.17	18.80	3.08	14.62
Experimental	27.65	2.68	21.08	18.84	2.67	14.1

Mediante este análisis se propone que un compuesto tiene dos moléculas de ligante coordinadas a él, mientras que el segundo sólo cuenta con una molécula de ligante coordinada.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

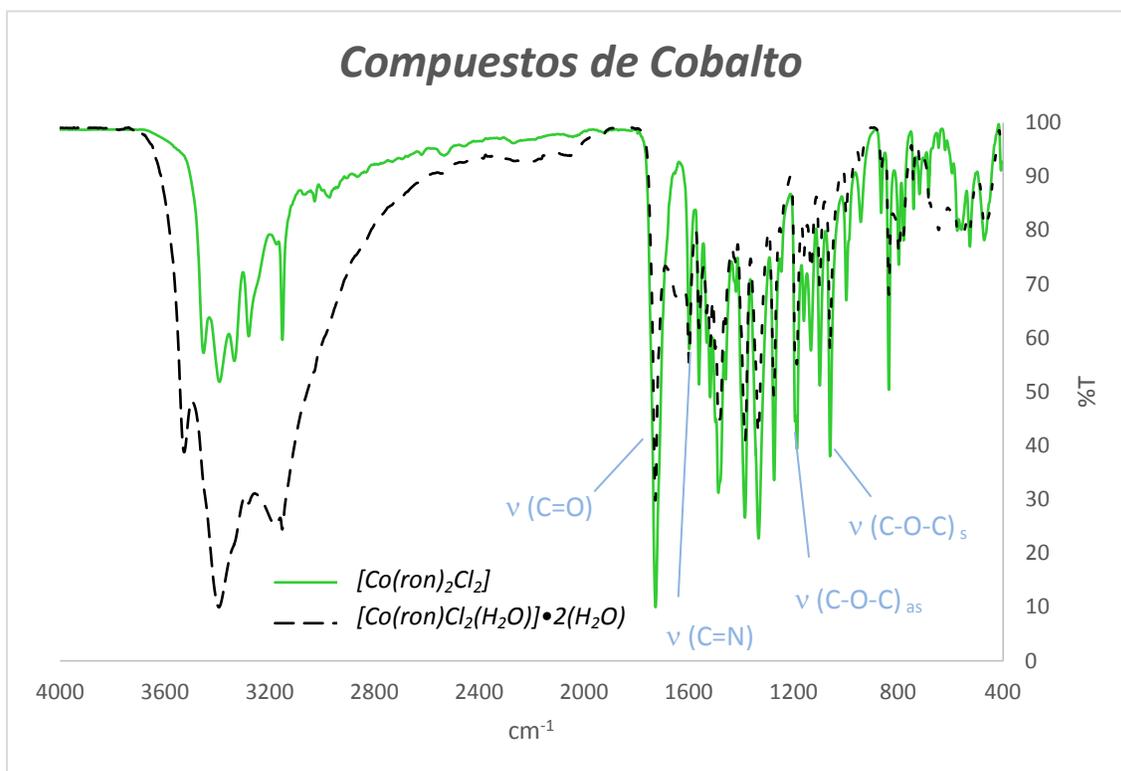


Figura 5.2.1: Espectros de infrarrojo para los compuestos de cobalto $[Co(ron)_2Cl_2]$ y $[Co(ron)Cl_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$

Se obtuvieron dos compuestos a partir de la sal cloruro de cobalto y el ligante ronidazol. Al no poseer las estructuras cristalinas se tuvo que dilucidar la geometría del centro metálico puesto que el ligante podría haber actuado como bidentado. La propuesta de que se trataran de compuestos octaédricos fue descartada porque deberían presentar una coloración rosada. Los compuestos, en cambio, eran de color azul cobalto, indicio de que se trataba de centros tetraédricos.

El espectro de infrarrojo del $[Co(ron)_2Cl_2]$ muestra poca diferencia en cuanto a desplazamiento de las bandas (más adelante se presentarán otros compuestos de zinc, cadmio y mercurio (pentacoordinados) con espectros de infrarrojo similares). La banda C=O es de especial interés puesto que si se coordinara al centro metálico se habría desplazado hacia 1690 cm^{-1} aproximadamente y sería menos intensa. Al observarse una banda intensa y estrecha, no se propone una coordinación a través este átomo, sin embargo la vibración C-O-C se desdobra en dos (1193 y 1186 cm^{-1}). Esto indica que hay una interacción del oxígeno sp^3 con el centro metálico.

En el espectro de infrarrojo del $[Co(ron)_2Cl_2]$ (figura 5.2.1) se observa un desplazamiento de la banda $\nu(C=N)$ por lo que se propone una coordinación a través este átomo.

Tabla 5.2.2: Principales vibraciones en el infrarrojo para los compuestos $[Co(ron)_2Cl_2]$ y $[Co(ron)Cl_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[Co(ron)_2Cl_2]$	1726	1560	1193	1059	1458
$[Co(ron)Cl_2(H_2O)] \cdot 2(H_2O)$	1727	1559	1194	1059	1458

ESPECTRO ELECTRÓNICO Y MOMENTO MAGNÉTICO

En el espectro electrónico de ambos compuestos se observan dos bandas, ν_2 y ν_3 , (figura 5.2.2 y 5.2.3). Para ν_2 la transición asociada es ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ mientras que para ν_3 la transición corresponde a ${}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2(F)$. La transición ν_1 (la cual se calculó) sería la transición ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$.

Empleando el método gráfico de Lever² se hizo el cálculo aproximado para la primera transición, ν_1 , de ambos compuestos de cobalto.

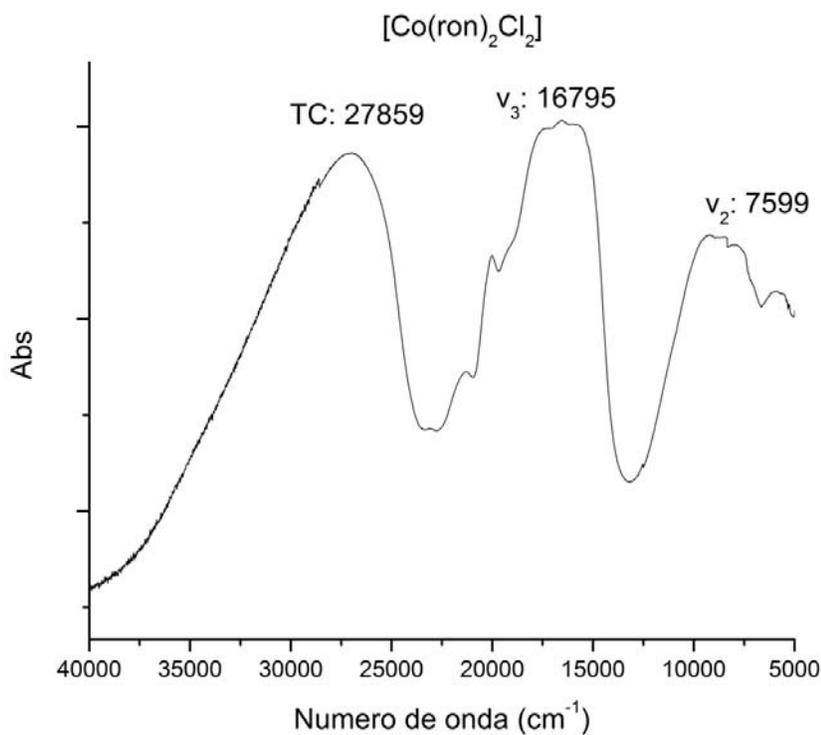


Figura 5.2.2: Espectro electrónico del compuesto $[Co(ron)_2Cl_2]$

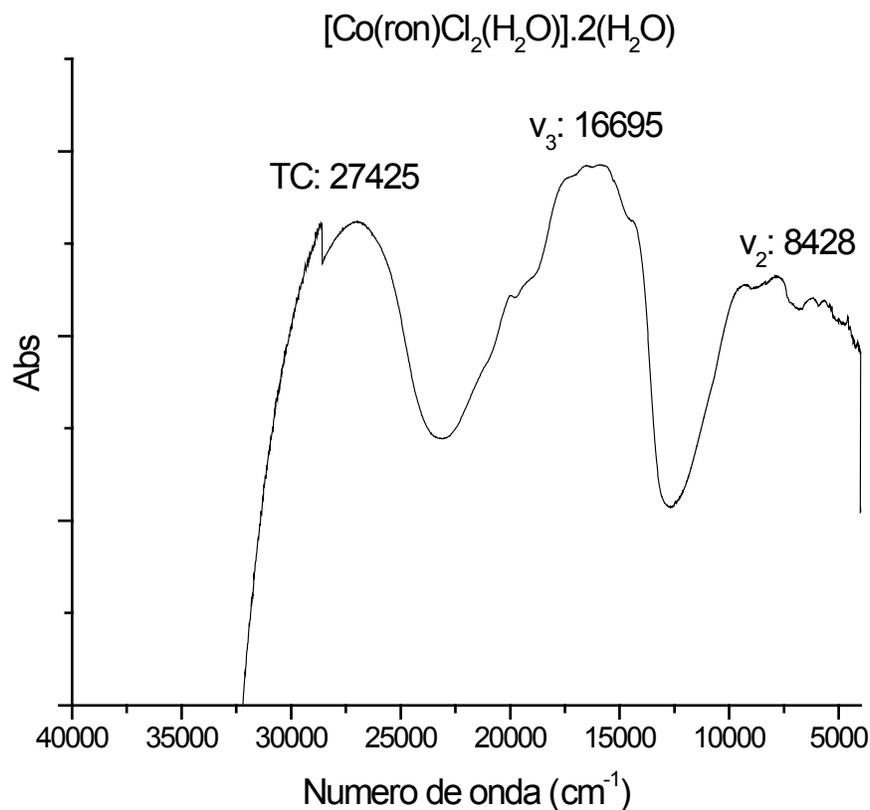


Figura 5.2.3: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Co}(\text{ron})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabla 5.2.3: Valor calculado para la primera transición electrónica de los compuestos de cobalto

Compuesto	$[\text{Co}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Co}(\text{ron})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Primera transición electrónica (v_1)	4458 cm^{-1}	4218 cm^{-1}

En cuanto a valores de momento magnético, para el compuesto $[\text{Co}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]$ se obtuvo un valor de 5.10 MB mientras que para el $[\text{Co}(\text{ron})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue de 4.80 MB. Estos valores son concordantes con la propuesta de geometría tetraédrica.

ESTRUCTURAS PROPUESTAS

Con base en la evidencia espectroscópica se proponen las siguientes estructuras para los compuestos de cobalto.

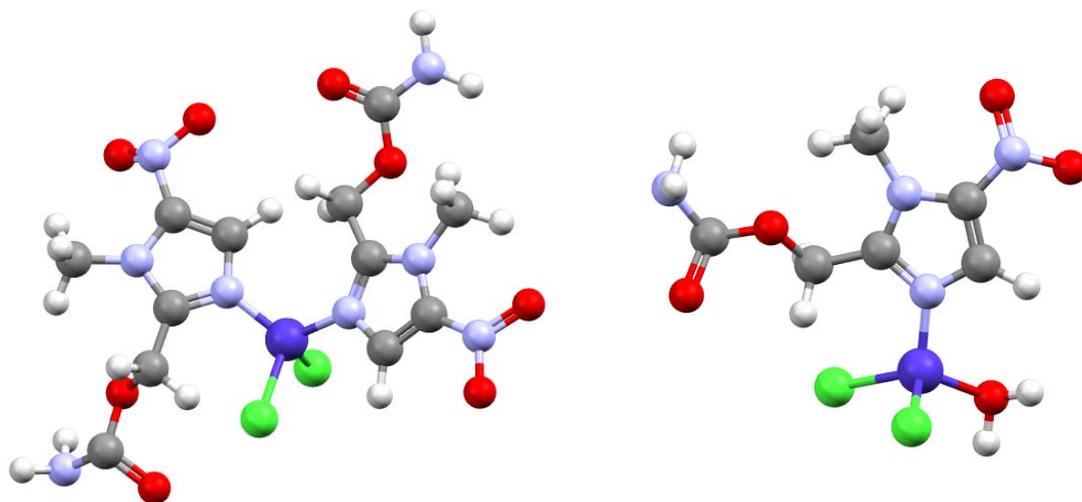


Figura 5.2.4: Estructuras propuestas para los compuestos $[Co(ron)_2Cl_2]$ (primer imagen) y $[Co(ron)Cl_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (segunda imagen)

5.3 COMPUESTOS PENTACOORDINADOS

Dentro de los compuestos pentacoordinados existen numerosos casos en los que la geometría no es del todo clara y por ello es necesario realizar algunos cálculos para discernir entre las geometrías posibles. El parámetro tau (τ) se emplea en compuestos de coordinación cinco para discernir entre una bipirámide trigonal y una pirámide de base cuadrada. Se calcula con la siguiente ecuación:⁶

$$\tau = \frac{(\beta - \alpha)}{60}$$

Donde α y β son los dos ángulos mayores entre átomos coordinados al centro metálico y $\alpha > \beta$. Si el valor de τ es cercano a 1, la geometría del centro metálico es una bipirámide trigonal, mientras que si dicho valor es cercano a 0 se trata de una pirámide de base cuadrada. Los valores intermedios indican en mayor o menor grado la distorsión de una u otra geometría.

Algunos de los compuestos presentados en este apartado en principio podrían tener una geometría tetraédrica. El parámetro τ_4 permite discernir entre geometrías de tetraedro ($\tau_4=1$), pirámide trigonal ($\tau_4=0.85$), balancín (seesaw) ($0.64 > \tau_4 > 0.07$) y cuadrado plano ($\tau_4=0$). Se calcula con la siguiente ecuación:¹⁰

$$\tau_4 = \frac{360 - (\alpha + \beta)}{141}$$

Donde nuevamente α y β son los dos ángulos mayores entre átomos coordinados al centro metálico. Un resultado de τ_4 cercano a 0.85 estaría asociado con la mitad de la bipirámide trigonal propuesta.

BIPIRÁMIDES TRIGONALES

COMPUESTOS DE ZINC (II)

$[Zn(ron)_2Cl_2]$ y $[Zn(ron)_2Br_2]$

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se presentan las estructuras obtenidas por difracción de rayos X para los compuestos sintetizados a partir de cloruro y bromuro de zinc con ronidazol. Ambos pertenecen al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$.

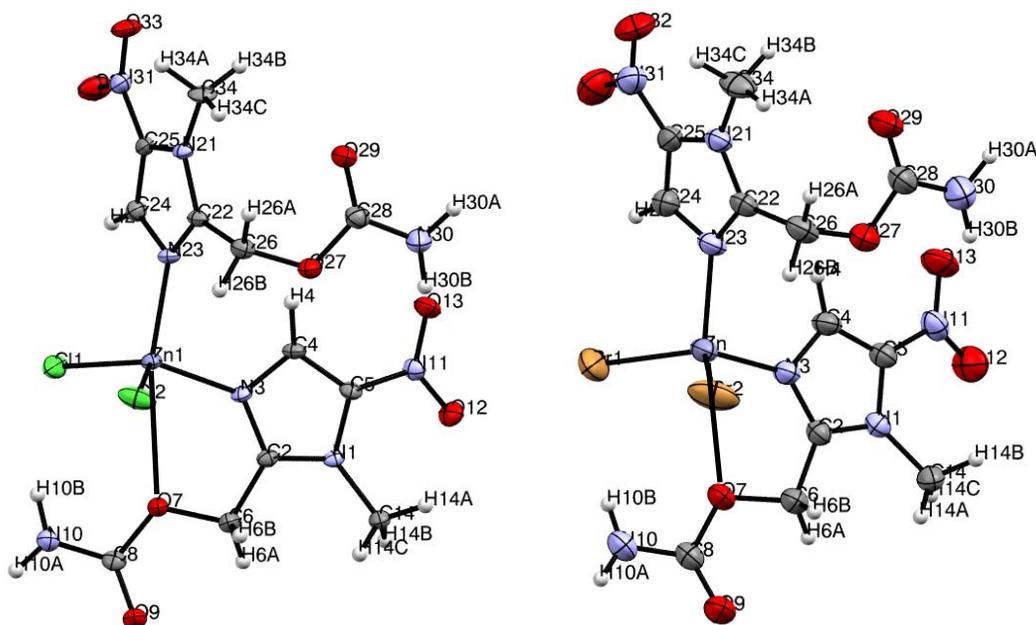


Figura 5.3.1: Representación ORTEP (50%) de los compuestos $[Zn(ron)_2Cl_2]$ y $[Zn(ron)_2Br_2]$ pertenecientes al sistema cristalino monoclinico.

Para poder discernir si el átomo metálico en estos compuestos tiene una geometría de bipirámide trigonal o tetraédrica distorsionada, se analizaron las distancias (Å) y ángulos (°) en el entorno cercano a los átomos de zinc(II).

Con el objeto de analizar la posición del átomo metálico en un tetraedro, se calcularon gráficamente los centros de las caras del tetraedro (esferas azul, roja, amarilla y verde). Posteriormente, se unió cada uno de estos centros con el átomo ubicado en el vértice opuesto (N3, N23, X1, X2). La intersección de estas uniones se encuentra separada del sitio en el que se ubica el átomo de zinc(II), lo que indica que la geometría no es tetraédrica; para un tetraedro se esperaría que dicho átomo metálico se encontrara en la intersección de las uniones. Esto se muestra gráficamente en la figura 5.3.2:

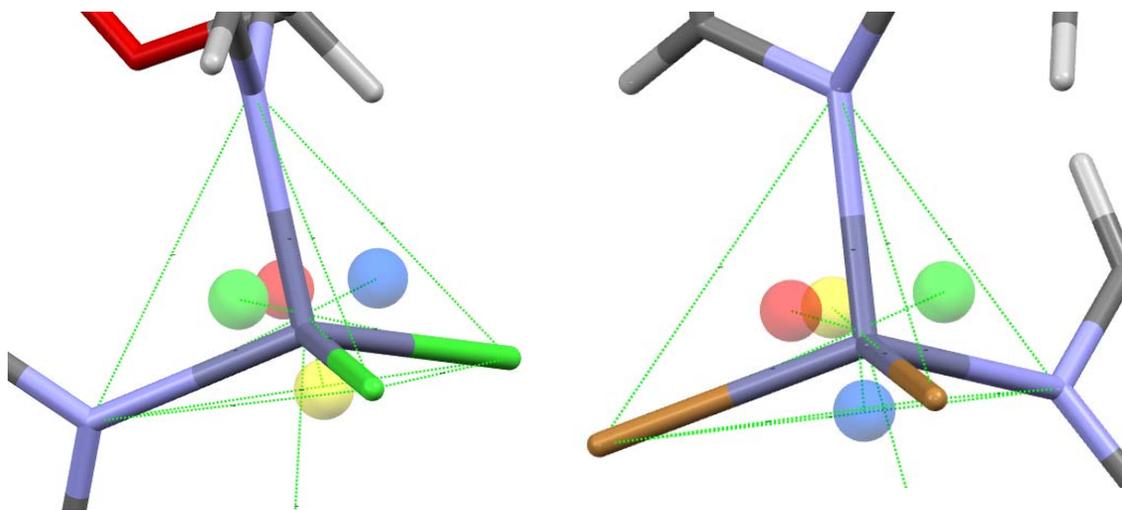


Figura 5.3.2: Acercamiento a los centros metálicos de los compuestos de zinc

Adicionalmente se realizaron los cálculos para los parámetros τ (bipirámide) y τ_4 (tetraedro), obteniéndose los siguientes valores:

Tabla 5.3.1: Valores de τ y τ_4 para $[Zn(ron)_2Br_2]$ y $[Zn(ron)_2Cl_2]$

	$[Zn(ron)_2Cl_2]$	$[Zn(ron)_2Br_2]$
τ	0.785	0.796
τ_4	0.911	0.917

El parámetro τ_4 obtenido para ambos compuestos es menor a 0.925, valor que implicaría un 50% de carácter de pirámide trigonal y un 50% de carácter tetraédrico, lo cual muestra que la geometría de los átomos metálicos se aproxima más a una pirámide trigonal (Tabla 5.3.1).

Finalmente, el parámetro τ tiene un valor más cercano a 1 que a 0, que muestra que la geometría del compuesto es de una bipirámide trigonal.

En la figura 5.3.2 se puede observar que el zinc(II) está unido a los átomos de nitrógeno N3 y N23 de los anillos imidazólicos, a los dos halógenos (cloruros o bromuros) y el quinto enlace es con el oxígeno C-O-C del grupo carbamato, con la formación de un anillo quelato de cinco miembros, que presenta un ángulo de mordida (O7-Zn-N3) de 64.47° para el compuesto con cloro y 63.39° para el compuesto con bromo. Las distancias Zn-O1 (2.884 y 2.984 Å) se encuentran dentro de la suma de los radios de Van der Waals (3.65Å)³. El ángulo del eje principal presenta una distorsión, 164.70° y 164.61° con respecto a los 180° ideales (Tabla 5.3.2).

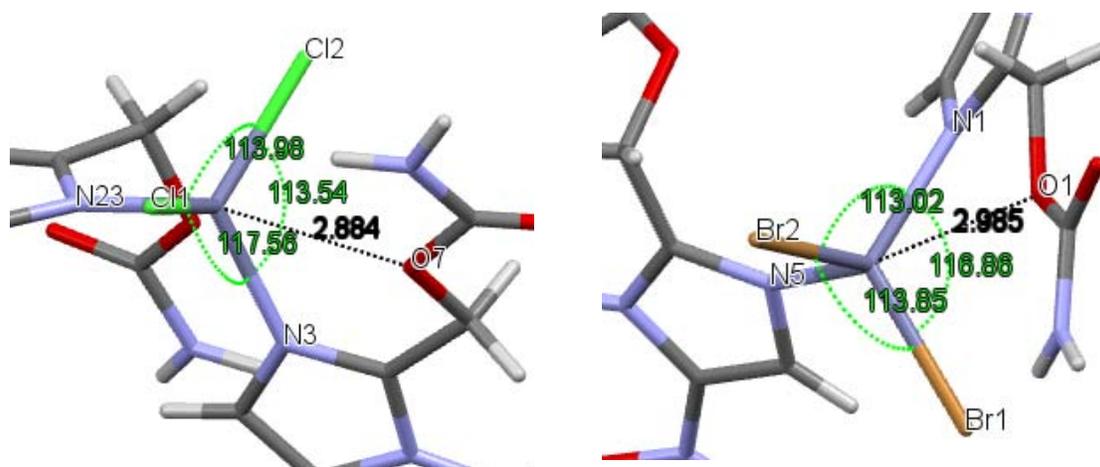


Figura 5.3.3: Ángulos y distancias del átomo de zinc (II) a los átomos enlazados. Los halógenos y el nitrógeno imidazólico forman la base de una bipirámide trigonal; el átomo de zinc se encuentra fuera del plano en ambos casos

Tabla 5.3.2: Ángulos y distancias del centro metálico a los átomos coordinantes.

Átomos	Ángulos (°)	Átomos	Distancias (Å)
[Zn(ron)₂Cl₂]			
Cl1-Zn-Cl2	113.98(3)	Cl1- Zn	2.2390(7)
Cl1-Zn-N3	117.56(6)	Cl2-Zn	2.2322(7)
Cl2-Zn-N3	113.54(6)	O7-Zn	2.884
N23-Zn-O7	164.70	N3-Zn	2.037(2)
		N23-Zn	2.0652(18)
[Zn(ron)₂Br₂]			
Br1-Zn-Br2	113.85(3)	Br1- Zn	2.3713(6)
Br1-Zn-N3	116.98(9)	Br2-Zn	2.3581(7)
Br2-Zn-N3	113.01(9)	O7-Zn	2.984(3)
N23-Zn-O7	164.61(19)	N3-Zn	2.037(3)
		N23-Zn	2.079(3)

ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR

En la celda unidad ($P2_1/n$), cuatro moléculas forman parte del empaquetamiento cristalino como se puede apreciar en la figura 5.3.4:

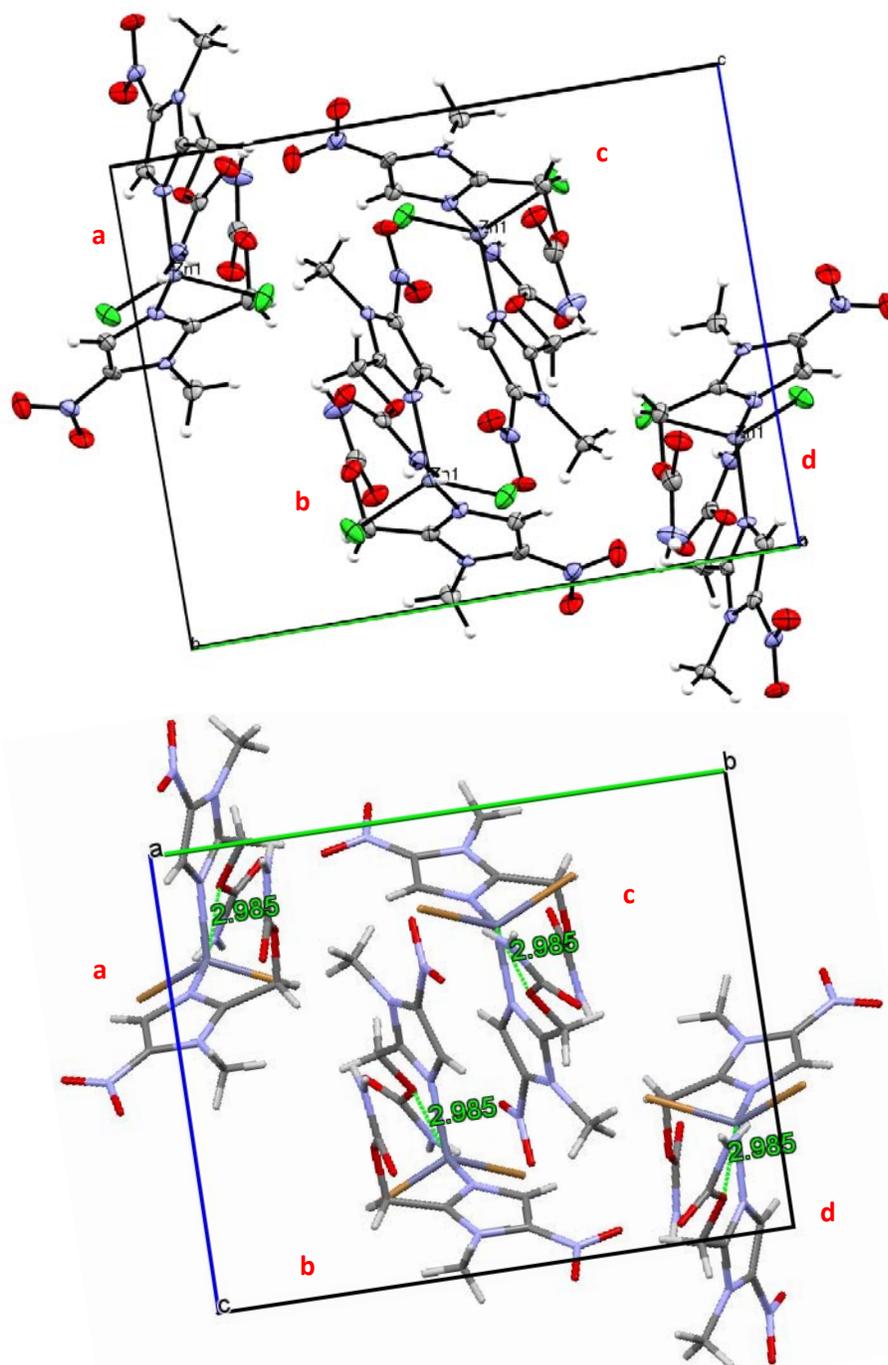


Figura 5.3.4: Vista del empaquetamiento cristalino a lo largo del eje a.

Se puede observar que la molécula “a” es la misma que “b”, simplemente esta trasladada según las operaciones de simetría asociadas a dicho grupo espacial. A partir de “a” se puede generar “c” si se aplica un giro de 180° y se traslada por media celda unidad. Finalmente al tomar un eje de rotación binario en el centro de la celda y girar “a” sobre dicho eje se obtiene “d”.

En la siguiente figura (5.3.5) se aprecia cómo uno de los ligantes permanece en un plano mientras, mientras que en el otro la cadena alifática se encuentra doblada. Para modelar estos planos se emplearon los dos nitrógenos del anillo imidazólico, el nitrógeno del grupo nitro y el carbono sp^3 de cada ligante. Midiendo el ángulo entre los átomos C9, C10 y O5 se obtiene que es de 111.41° para el compuesto con cloruros, mientras que para el de bromuros es de 112.18° .

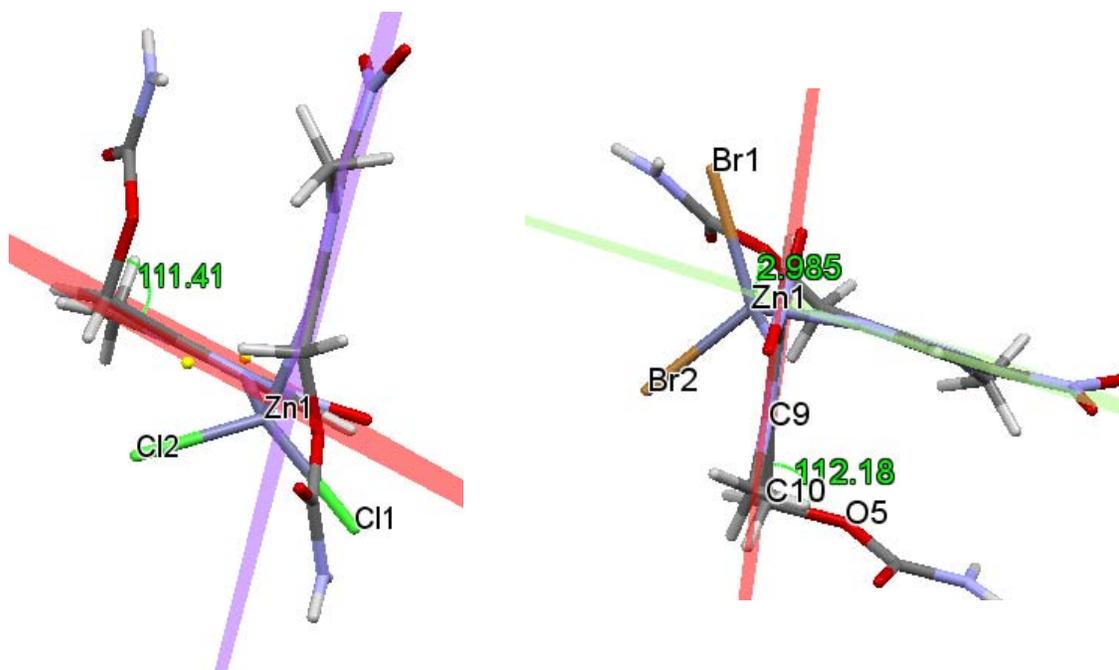


Figura 5.3.5: Los planos muestran cómo un ligante de cada molécula es plano, mientras que el segundo ligante se encuentra doblado

Los grupos carbamato forman puentes de hidrógeno intermoleculares fuertes entre sí. Específicamente las interacciones intermoleculares entre moléculas vecinas, N10-H...O9, son entre el oxígeno del grupo carbamato del ligante plano con el ligante doblado de la molécula aledaña (figura 5.3.6).

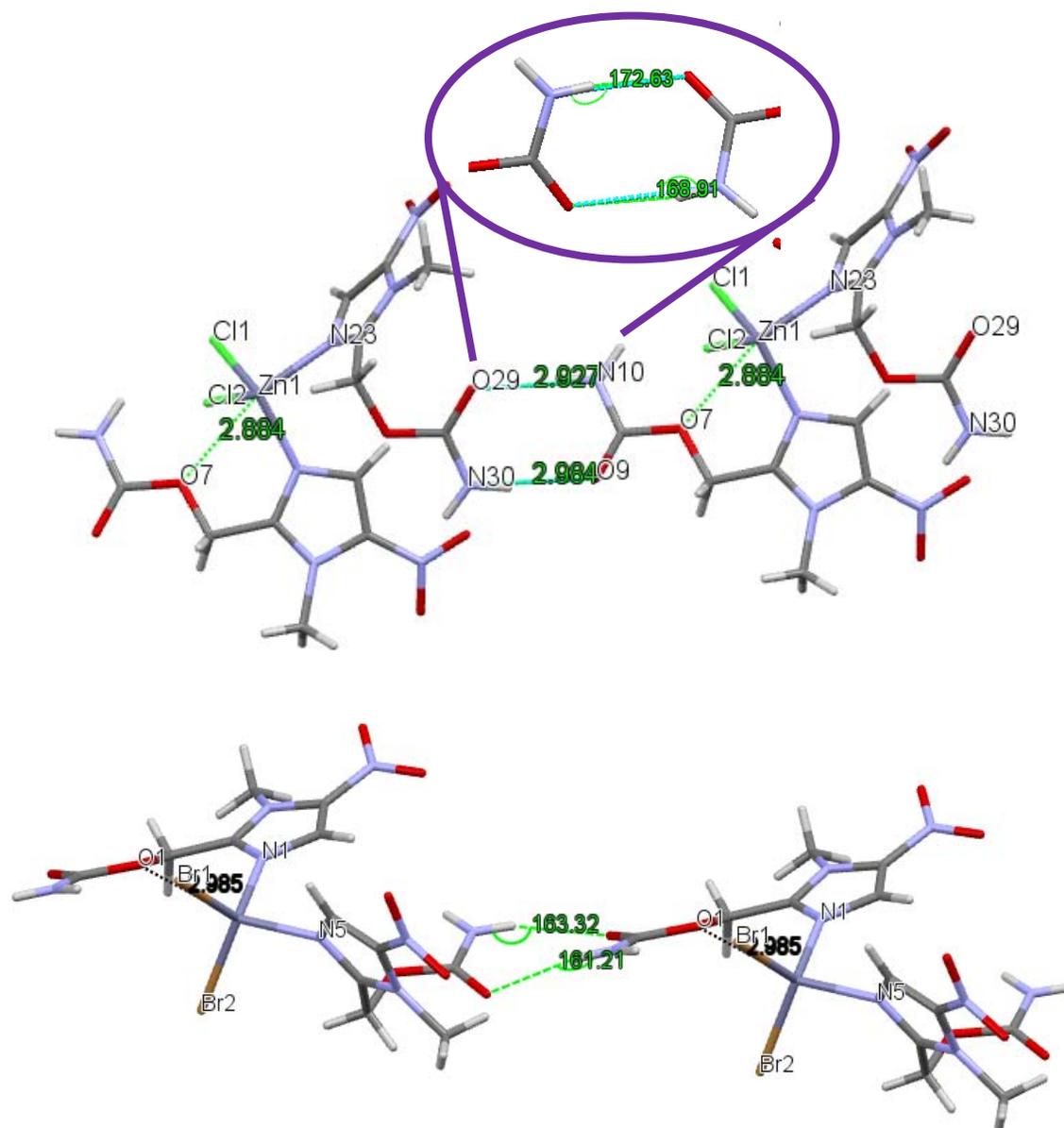


Figura 5.3.6: Los puentes de hidrógeno son la principal interacción intermolecular en el arreglo cristalino.

Las distancias N-H...O para el compuesto de bromo son de 3.031Å y 2.974Å, mientras que para el compuesto con cloro son de 2.930 y 2.989 Å. Estas interacciones son de fuerza media pues a pesar de que los ángulos son próximos a 180°, las distancias deberían ser menores a 2.5 Å para ser consideradas interacciones fuertes. El compuesto con bromo posee distancias M-X ligeramente mayores que el que tiene cloro, lo cual es de esperarse en virtud de la diferencia en la magnitud de los radios covalentes de cloro y bromo.

Estas interacciones dan lugar a un arreglo tipo “escalera”. En la figura 5.3.7 se muestra la proyección a lo largo del eje b en la que es posible apreciar dicho arreglo.

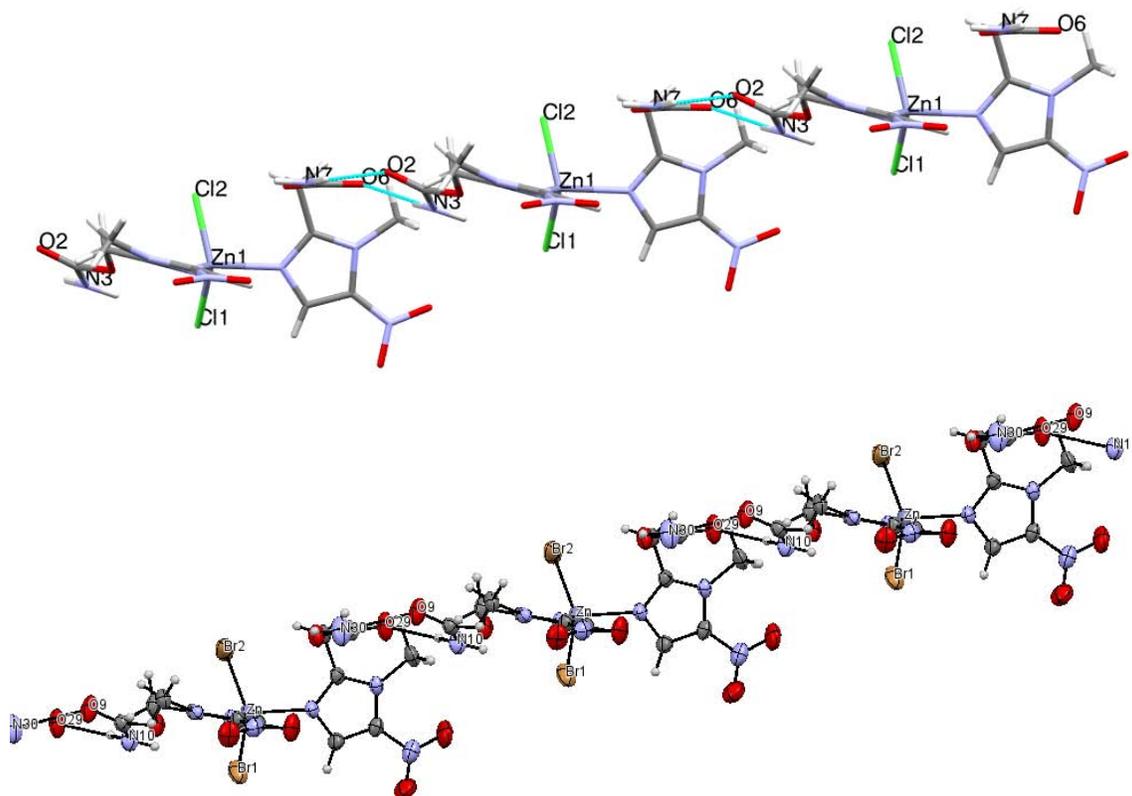


Figura 5.3.7: Arreglo supramolecular tipo “escalera” a lo largo del eje b del arreglo cristalino de los compuestos $[Zn(ron)_2Cl_2]$ y $[Zn(ron)_2Br_2]$

Adicionalmente se pueden observar interacciones tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos del grupo nitro con los hidrógenos del metilo así como con los del carbono sp^2 del anillo. Por simplicidad se presentan imágenes sólo del compuesto clorado, puesto que para ambos casos son las mismas interacciones. A continuación se discutirá la importancia de dichos puentes (figura 5.3.8).

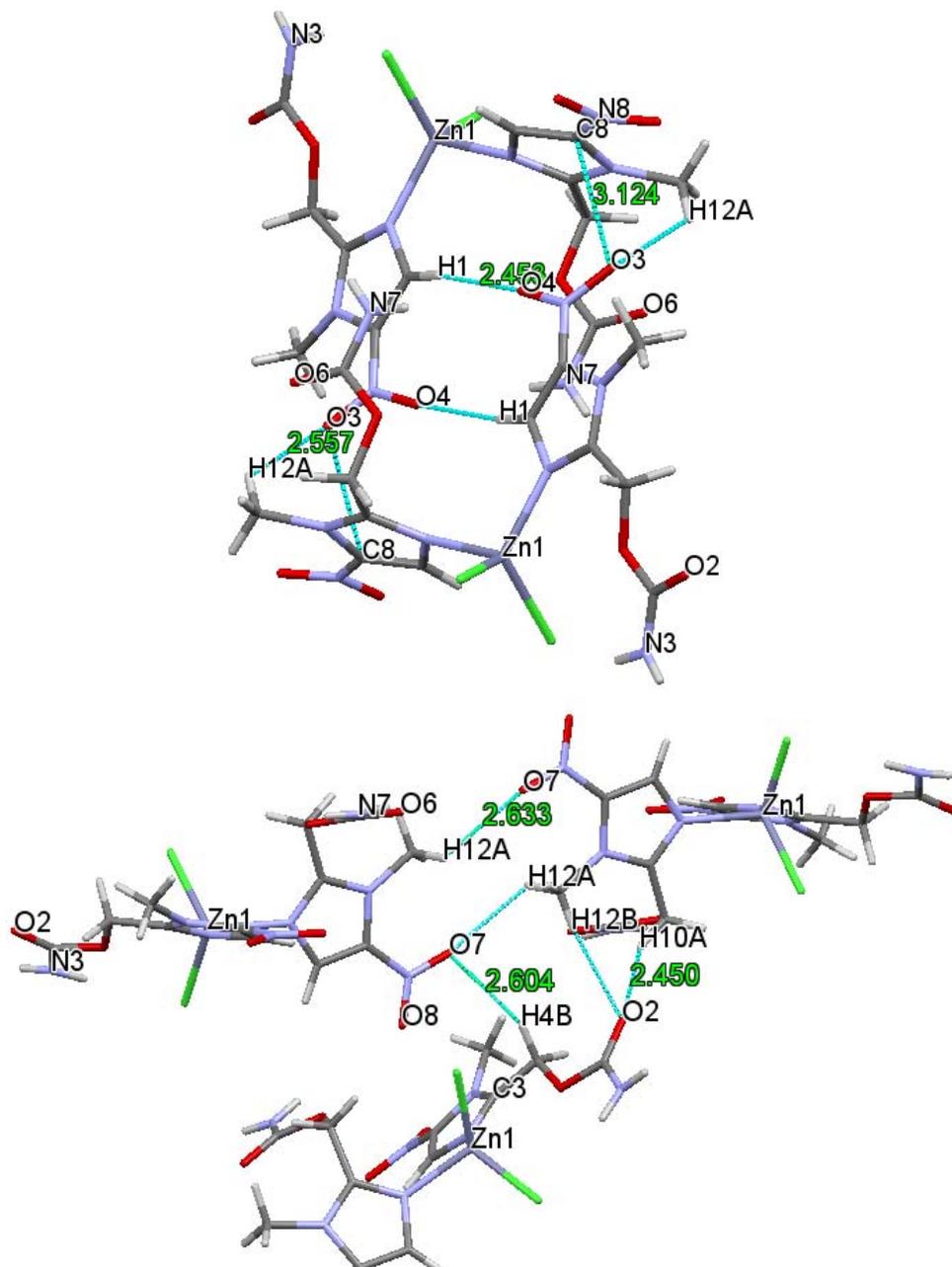


Figura 5.3.8: Puentes de hidrógeno entre grupos nitro e hidrógenos del metilo así como del anillo aromático. Las distancias están medidas en angstroms (Å)

Las interacciones mostradas están en el intervalo de interacción fuerte (2.2 a 2.5 Å) así como media (2.5-3.2 Å). El alto número de ellas presentes le da una fuerte estabilidad al sistema cristalino.⁵

Aunadas a estas interacciones, se presentan interacciones tipo π entre los oxígenos de los grupos nitro y los anillos aromáticos. Ambos anillos interaccionan con moléculas adyacentes, dando estabilidad al arreglo de las moléculas “b” y “c” mostrado en la figura 5.3.9. La interacción entre el anillo aromático y el O4 entra en el rango de interacción débil (ángulo de 90 a 150° y distancia de 3.2 a 4Å) mientras que la interacción entre el anillo y el O8 podría considerarse de fuerza media (130-180° y 2.5-3.2Å)³.

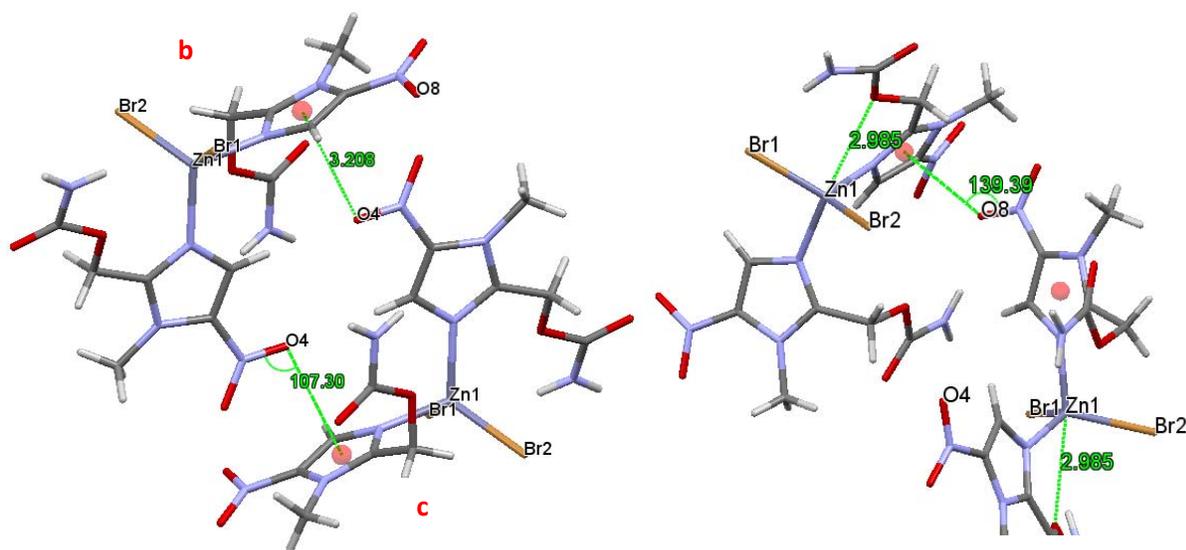


Figura 5.3.9: Interacciones tipo π presentes en los compuestos de zinc (II)

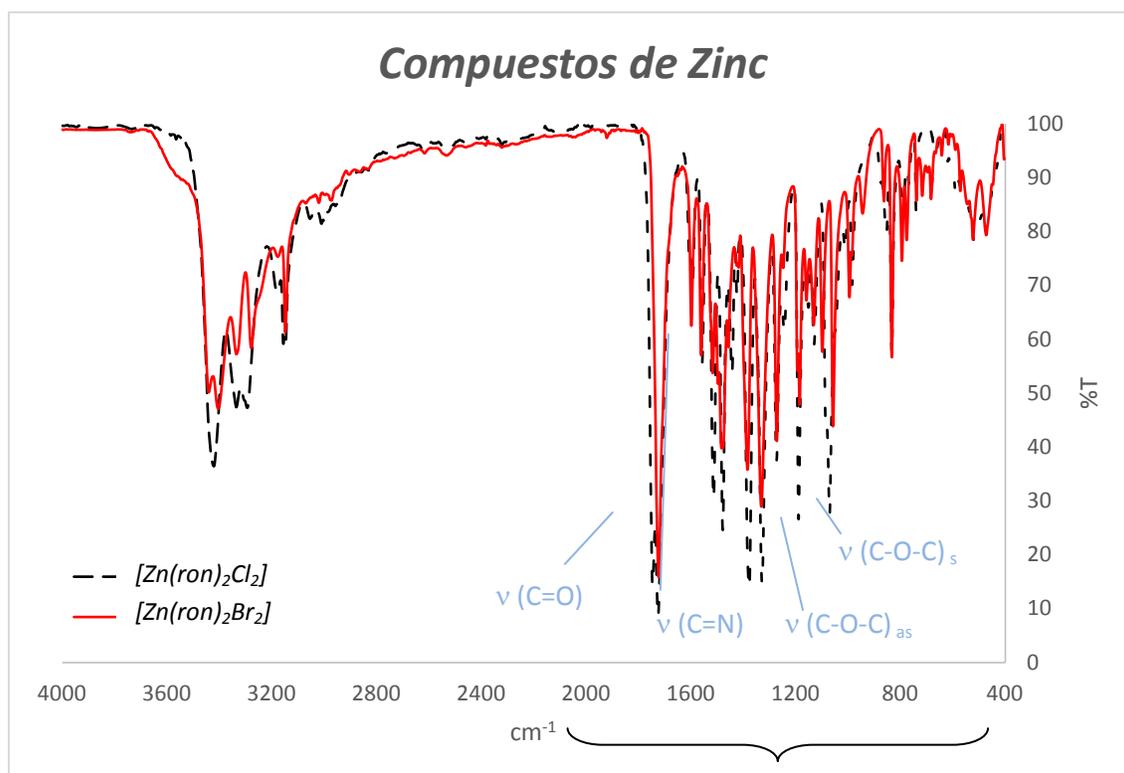
ANÁLISIS ELEMENTAL

Los análisis obtenidos de los compuestos se muestran en la tabla 5.3.3

Tabla 5.3.3: Análisis elemental de los compuestos $[Zn(ron)_2Cl_2]$ y $[Zn(ron)_2Br_2]$

Compuesto	$[Zn(ron)_2Cl_2]$			$[Zn(ron)_2Br_2]$		
Elementos	%C	%H	%N	%C	%H	%N
Calculado	26.86	3.01	20.88	23.04	2.58	17.91
Experimental	27.18	2.55	20.45	22.98	2.16	17.31

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO



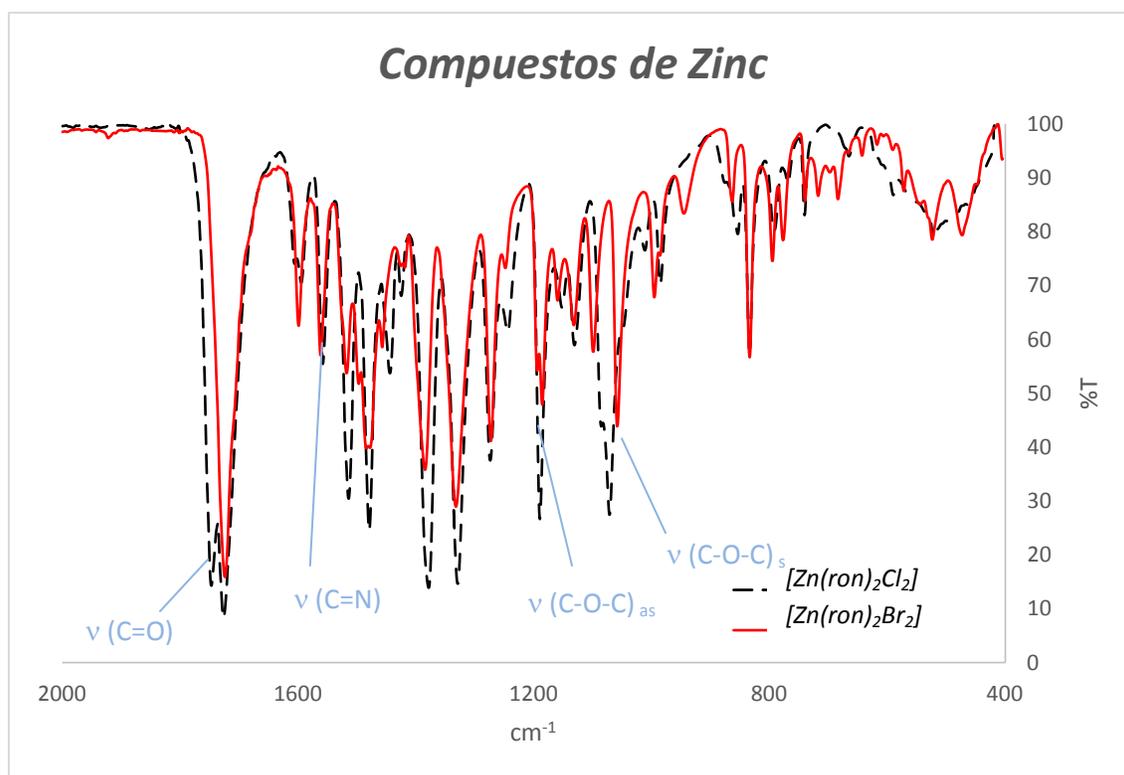


Figura 5.3.10 : Ampliación de los espectros de $[Zn(ron)_2Br_2]$ y $[Zn(ron)_2Cl_2]$

Los espectros de infrarrojo son muy similares para ambos compuestos (figura 5.3.10). A continuación se presenta una tabla con los valores de algunas vibraciones así como las del ligante para su comparación.

Tabla 5.3.4: Vibraciones seleccionadas en el infrarrojo para los compuestos $[Zn(ron)_2Cl_2]$ y $[Zn(ron)_2Br_2]$

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[Zn(ron)_2Cl_2]$	1726	1561	1195	1186	1459
$[Zn(ron)_2Br_2]$	1722	1561	1194	1185	1457

La vibración $\nu(\text{C}=\text{O})$ se ve desplazada a mayor energía en los compuestos comparada con la del ligante. Esto se debe a que en el compuesto, a diferencia del ligante aislado, los ronidazoles no presentan interacciones del oxígeno carbonílico con el nitrógeno del grupo carbamato de otra molécula (figura 5.3.6). Debido a ello, la vibración $\text{C}=\text{O}$ en el compuesto se encuentra a mayor energía. En cuanto a $\nu(\text{C}=\text{N})$ se observa un desplazamiento en la vibración del compuesto ya que el átomo de nitrógeno se enlaza al metal. La disminución de la energía de vibración se debe a que disminuye el carácter de doble enlace $\text{C}=\text{N}$ al coordinarse. La $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ es una señal importante pues la banda asimétrica presenta un desdoblamiento en dos pequeñas bandas, una del ligante que se encuentra coordinado como monodentado y otra del ligante que se encuentra coordinado como bidentado.

En la figura 5.3.8 se muestran las interacciones de puente de hidrógeno entre los grupos nitro y diversos átomos de hidrógeno y oxígeno. Se puede observar que el oxígeno de los grupos nitro que está más cercano al metilo muestra dos interacciones tipo puente de hidrógeno, mientras que el oxígeno adyacente sólo presenta una. Esto se ve reflejado en el infrarrojo ya que el $\Delta\nu$ ($\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$) es distinto al presentado para el ligante libre, en el cual sólo hay una interacción de este tipo. Para ambos compuestos de coordinación se obtienen valores muy similares en el infrarrojo, por lo que se propone que ambos compuestos sean presenten el mismo tipo de coordinación al centro metálico.

COMPUESTO DE CADMIO (II)



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El siguiente compuesto a presentar se sintetizó empleando al ronidazol como ligante y la sal cloruro de cadmio. Se obtuvieron cristales incoloros en forma de prismas. La estructura de rayos X del compuesto obtenido es la siguiente:

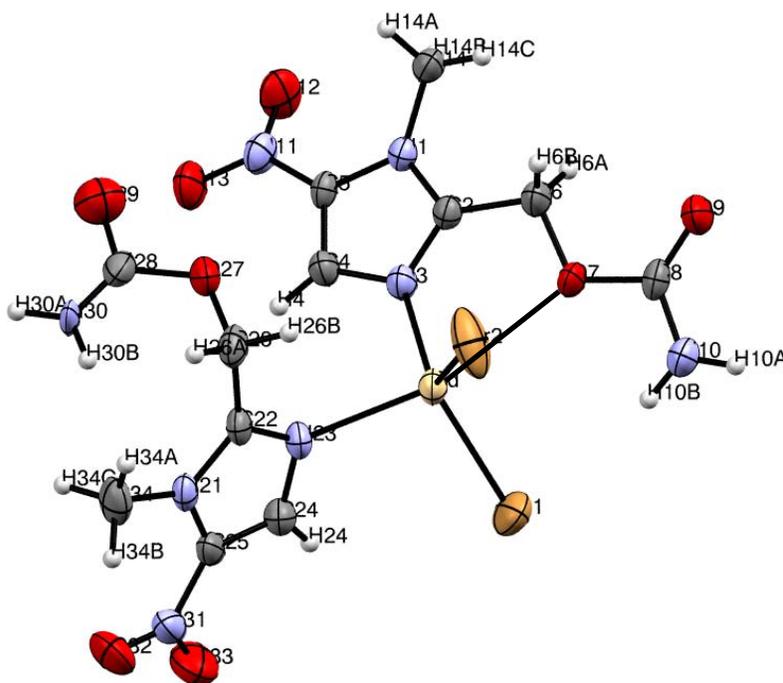
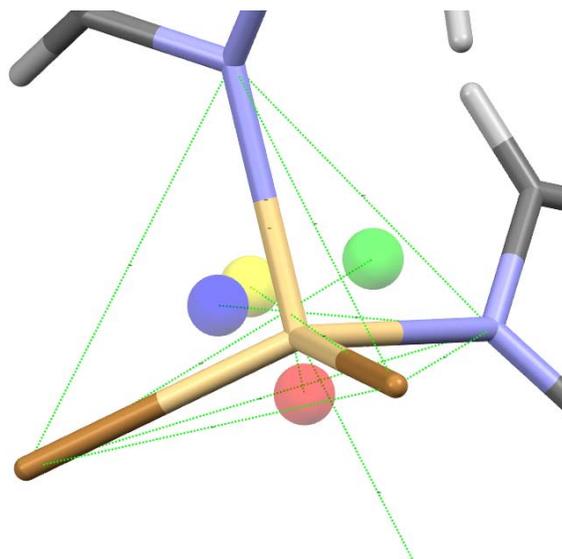


Figura 5.3.11: Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Cd}(\text{ron})_2\text{Br}_2]$

Como en los casos anteriores, pertenece al sistema monoclinico $P2_1/n$. El compuesto presenta un cadmio en una geometría de bipirámide trigonal, al igual que los compuestos de zinc. Para este compuesto se obtuvo un valor de τ_4 de 0.897 (justificando mayor carácter de pirámide trigonal). Gráficamente también se aprecia que el átomo de cadmio queda fuera del centro del tetraedro (figura 5.3.12).



*Figura 5.3.12: Posición del átomo de cadmio respecto al centro el tetraedro.
Las esferas de colores representan los centros de las caras del tetraedro.*

Posteriormente se realizó el cálculo de τ la cual tuvo un valor de 0.698 (asociado a un mayor porcentaje de bipirámide trigonal). En la siguiente tabla se resumen los ángulos y distancias entre el átomo metálico y los átomos coordinados.

Tabla 5.3.5: Principales distancias y ángulos asociados al centro metálico.

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Trío de átomos	Ángulo (°)
Cd N3	2.237(3)	N3 Cd N23	97.03(11)
Cd N23	2.286(3)	N3 Cd Br2	116.50(8)
Cd Br1	2.5301(5)	N23 Cd Br2	104.09(8)
Cd Br2	2.5118(5)	N3 Cd Br1	117.04(8)
Cd O7	2.929	N23 Cd Br1	101.30(8)
N23 Cd O7	158.89°	Br2 Cd Br1	116.16(2)

ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR

En la celda unidad se encuentran cuatro moléculas. El arreglo cristalino es el mismo que se presenta en los compuestos con bromo y cloro de zinc (II).

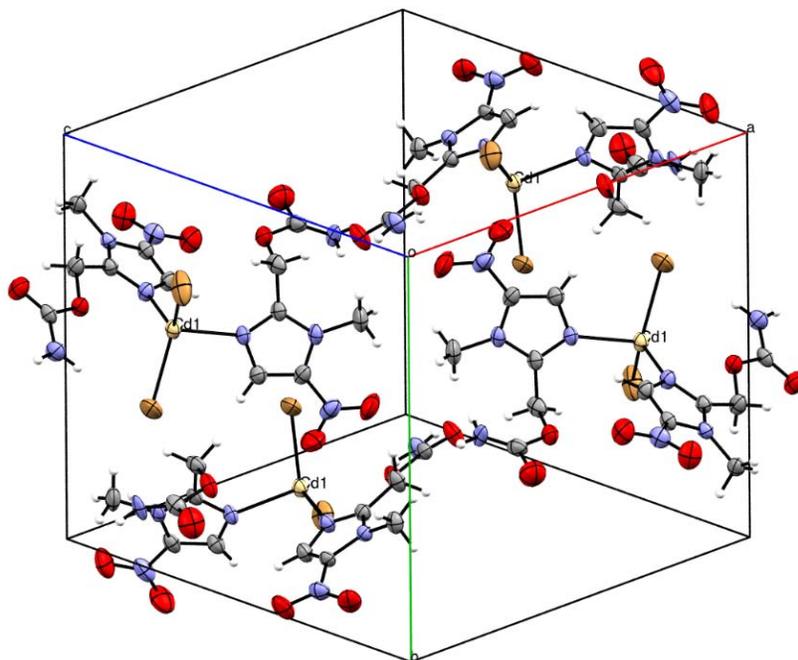


Figura 5.3.13: Representación de la celda unidad para la estructura cristalina de $[Cd(ron)_2Br_2]$.

Existen interacciones tipo puente de hidrógeno que le dan estabilidad en la estructura cristalina. Al igual que en casos anteriores, el grupo nitro muestra interacciones intermoleculares a través de los oxígenos. Estas interacciones se esquematizan en la figura 5.3.14.

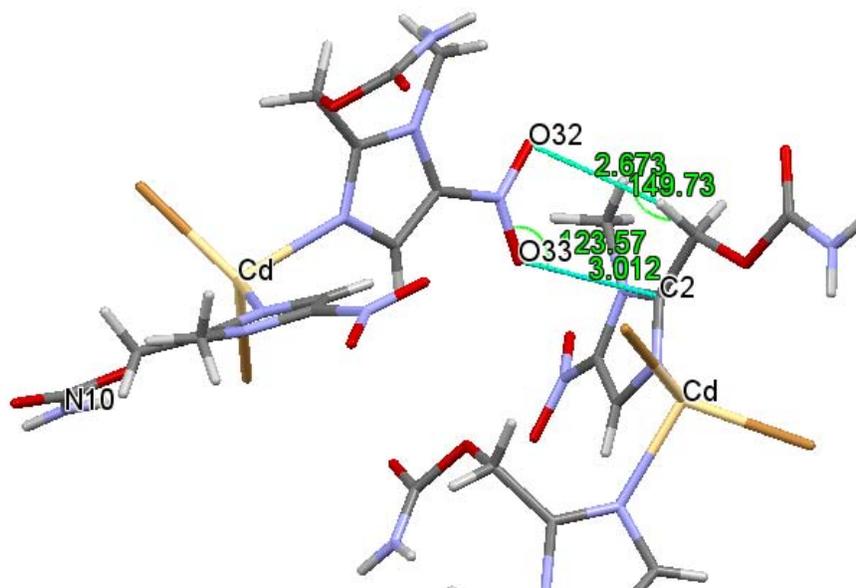


Figura 5.3.14: Puentes de hidrógeno intermoleculares en los cuales participa el grupo nitro

La posición del H6B favorece la formación del puente de hidrógeno pues está direccionado hacia el O32. La molécula de ronidazol que se coordina de forma bidentada presenta un ángulo de mordida (N5-Cd-O7) de 61.41°.

Los átomos de bromo presentan interacciones débiles (tanto por distancia como por ángulo), los cuales se muestran en la siguiente figura 5.3.15:

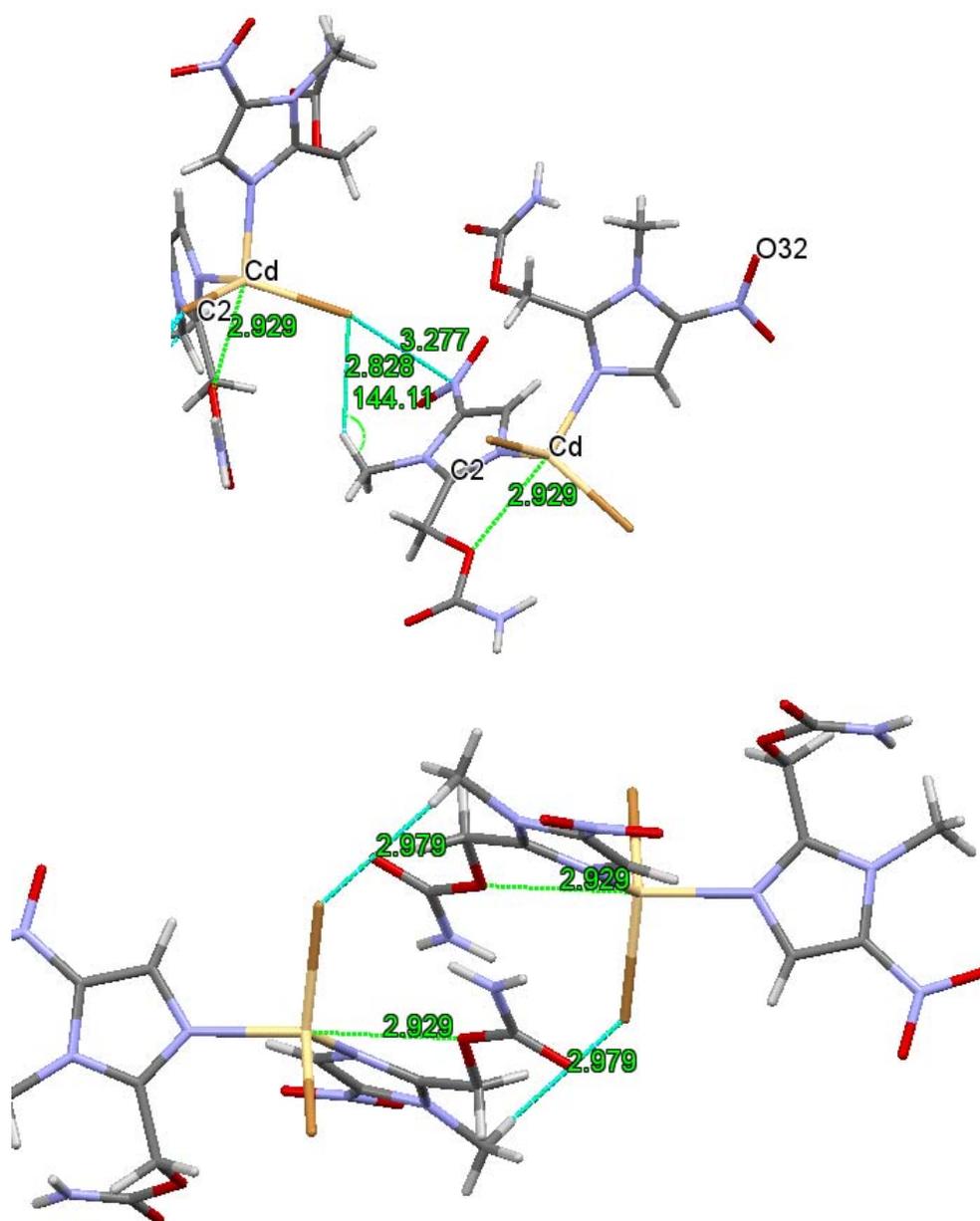


Figura 5.3.15: Interacciones intermoleculares de átomos de bromo

La formación de puentes de hidrógeno entre el oxígeno de los grupos carbamato $O \cdots HN(10)$ y $O \cdots HN(30)$ da lugar a la formación de dímeros que corren a lo largo del eje a (figuras 5.3.16 y 5.3.17).

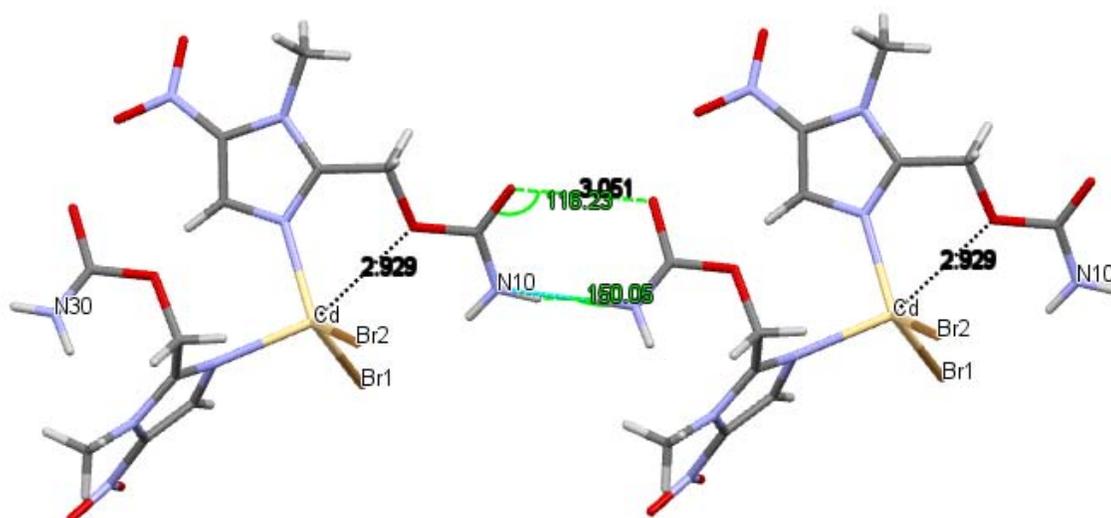


Figura 5.3.16: Formación de un puente de hidrógeno entre los oxígenos y nitrógenos de los carbamatos

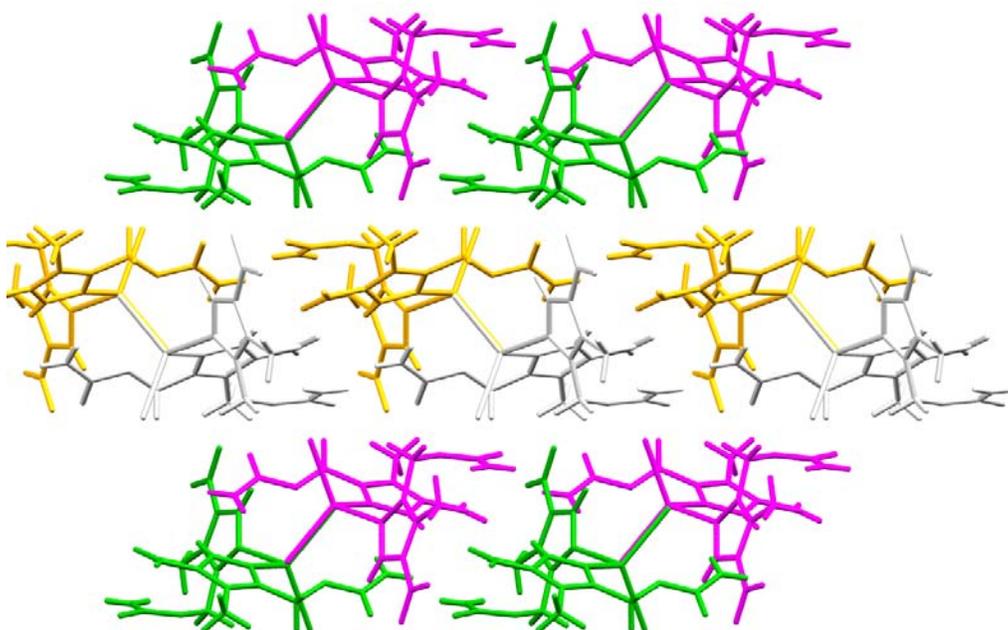


Figura 5.3.17: Vista a lo largo del eje *c* que muestra los listones a lo largo del eje *c* que forman el arreglo supramolecular del compuesto

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.3.7: Análisis elemental del compuesto $[Cd(ron)_2Br_2]$

<i>Compuesto</i>	<i>$[Cd(ron)_2Br_2]$</i>		
<i>Elementos</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
<i>Calculado</i>	21.43	2.4	16.66
<i>Experimental</i>	21.62	2.05	16.65

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

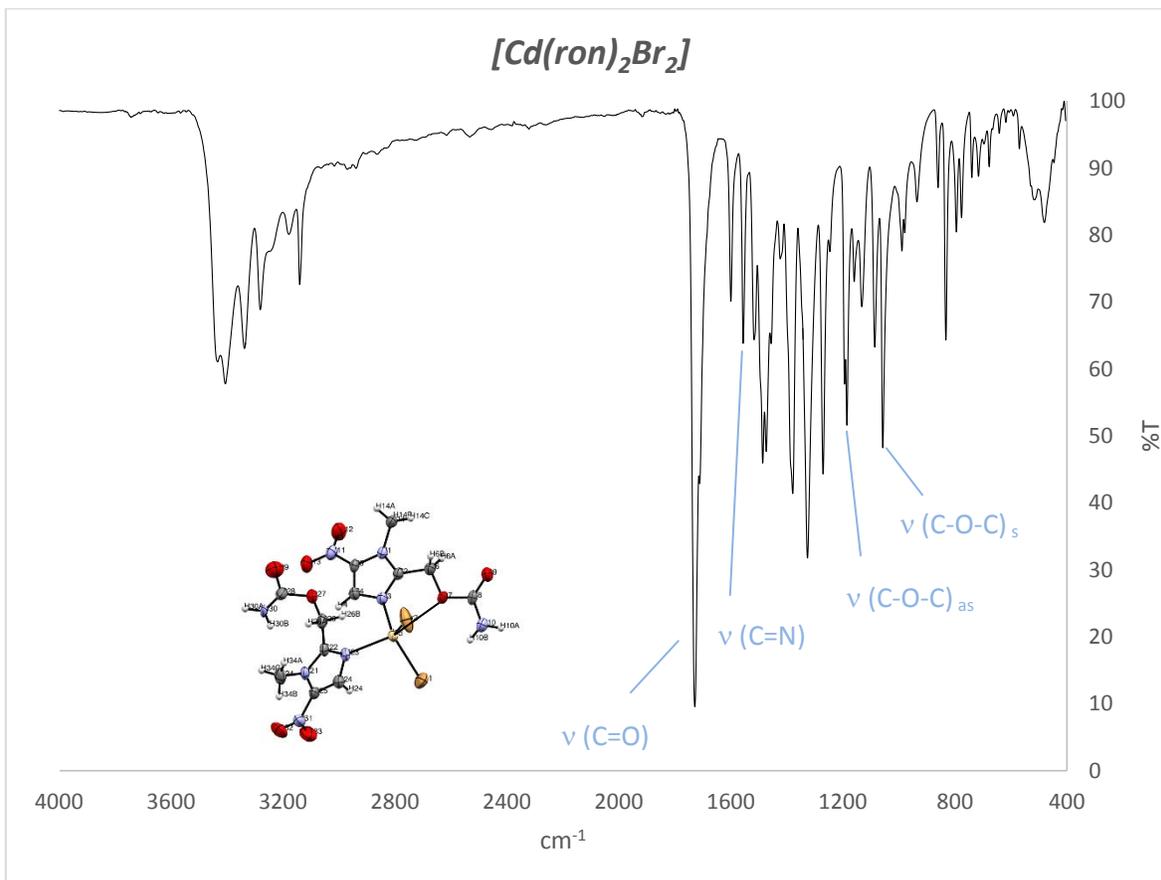


Figura 5.3.18: Espectro de infrarrojo del compuesto bipirámide trigonal $[Cd(ron)_2Br_2]$

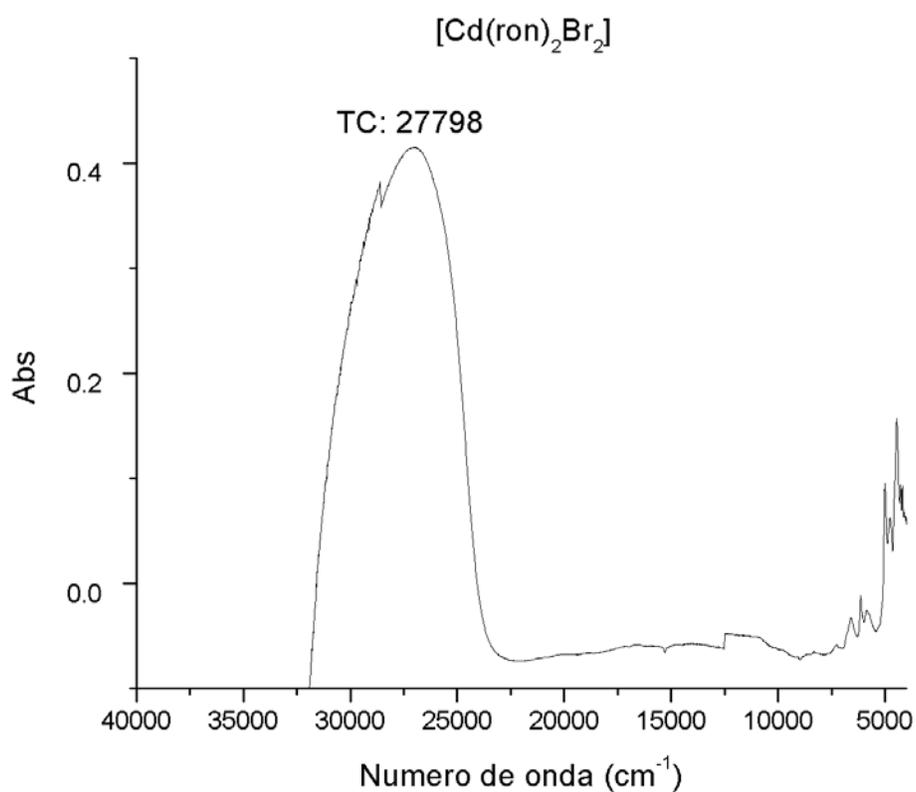
Tabla 5.3.8: Vibraciones seleccionadas para el compuesto $[Cd(ron)_2Br_2]$ (cm^{-1})

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[Cd(ron)_2Br_2]$	1729	1557	1194	1186	1457

La vibración asimétrica C-O-C se desdobra en dos (1194 y 1186 cm^{-1}) como en los compuestos pentacoordinados anteriormente discutidos ya que el oxígeno del

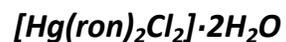
grupo carbamato de uno de los ligantes está coordinado al centro metálico y el otro carbamato no participa en la coordinación.

ESPECTRO ELECTRÓNICO



La única banda presente está asociada con la transferencia de carga. Al tratarse de un metal d¹⁰ no se presentan transiciones entre los orbitales del metal.

COMPUESTO DE MERCURIO (II)



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El siguiente compuesto se sintetizó empleando al ronidazol como ligante y la sal cloruro de mercurio como fuente de dicho metal. Se obtuvieron cristales incoloros en forma de prismas rectangulares. La estructura del compuesto obtenido es la siguiente:

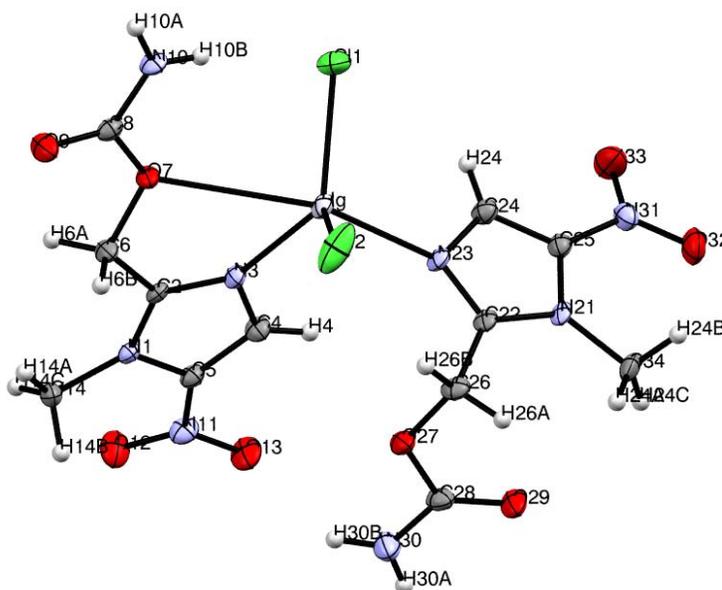


Figura 5.3.19: Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Hg}(\text{ron})_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Al igual que la estructura anterior, ésta pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$. A continuación se presenta la tabla 5.3.9 con las distancias y ángulos principales:

Tabla 5.3.9: Principales distancias y ángulos asociados al átomo de mercurio

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Trío de átomos	Ángulo (°)
Hg N3	2.270(3)	N3 Hg N23	94.25(10)
Hg N23	2.344(3)	N3 Hg Cl2	117.75(7)
Hg Cl1	2.4150(9)	N23 Hg Cl2	103.41(7)
Hg Cl2	2.4028(10)	N3 Hg Cl1	115.98(7)
Hg O7	2.938	N23 Hg Cl1	102.47(7)
N23 Hg O7	155.25°	Cl2 Hg Cl1	117.26(4)

El átomo de mercurio presenta una coordinación pentacoordinada con geometría de bipirámide trigonal. La base de dicha bipirámide está conformada por los dos iones cloruro así como por el nitrógeno 3 del ligante “plano”. Los ángulos presentes entre estos átomos van de 115° a 117°, aproximándose a los 120° que serían los ideales para una base trigonal (figura 5.3.20). Los ápices los conforman el O7 del mismo ligante así como el N23 (el N3 del segundo ligante).

La molécula de ronidazol que se coordina de forma bidentada presenta un ángulo de mordida (N5-Cd-O7) de 61.31°. Hay una distorsión evidente producida por enlace Hg-O7 pues este es casi 0.5Å más largo que el opuesto, sin embargo esta distancia se encuentra dentro de la suma de radios de Van Der Waals para datos cristalográficos que da como suma 3.6Å.³

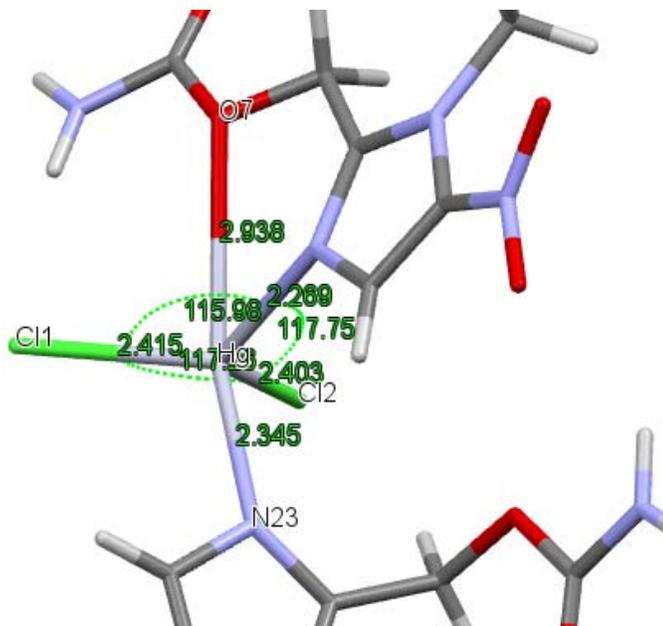


Figura 5.3.20: Ampliación de las medidas y ángulos del centro metálico que muestran la geometría de bipirámide trigonal para el compuesto de mercurio

Las distancias Hg-Cl son distintas, siendo la Hg-Cl1 más corta que la Hg-Cl2 debido a que no presentan las mismas interacciones de puente de hidrógeno. El átomo Cl1 forma dos puentes de fuerza media con hidrógenos del ligante plano de la molécula vecina, en cambio el Cl2 interacciona con hidrógenos tanto del ligante plano como del ligante doblado de la molécula vecina (figura 5.3.21)

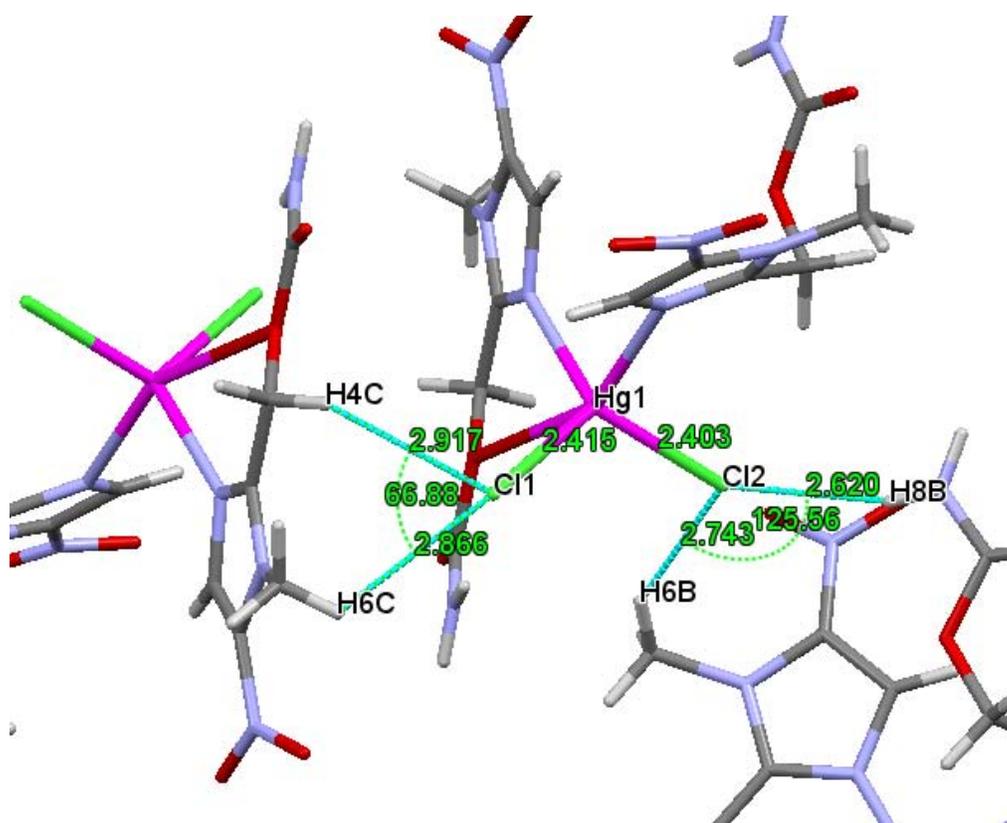


Figura 5.3.21: Puentes de hidrógeno que presentan los átomos de cloro

ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR

El compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$. Los valores del tamaño de sus ejes, así como los ángulos entre ellos mismos se muestran en la sección de anexos.

En cuanto al arreglo cristalino, en la vista a lo largo del eje c se pueden apreciar los elementos de simetría del cristal (figura 5.3.22). Éstos constan de ejes de rotación, planos de deslizamiento y ejes de tornillo. Este arreglo presenta los mismos elementos de simetría anteriormente discutidos.

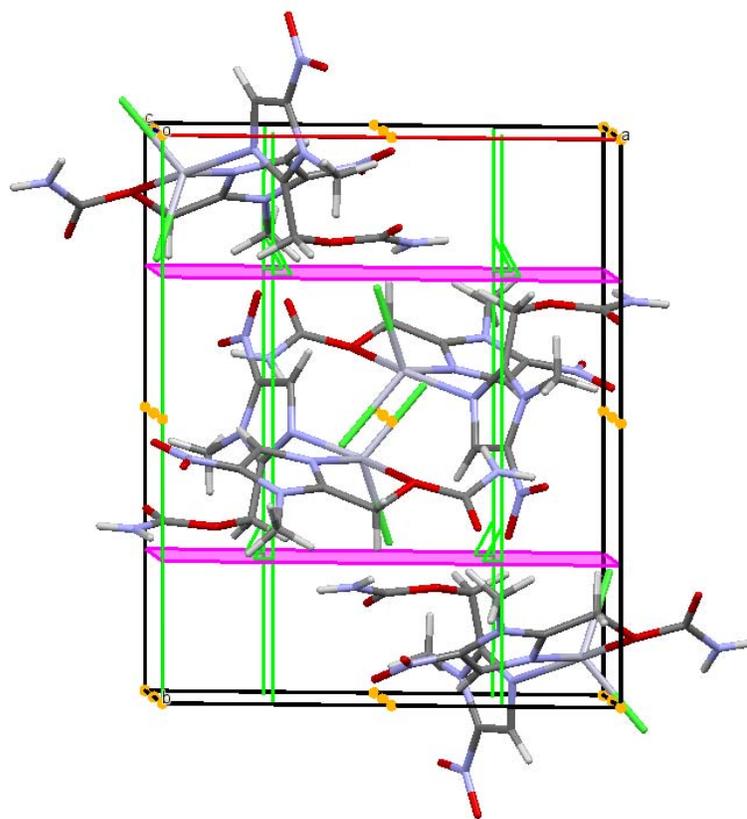


Figura 5.3.22: Vista de la celda unitaria a lo largo del eje c . Los puntos naranjas representan a los centros de inversión, las líneas verdes representan a los ejes de tornillo y finalmente los planos rosa son los planos de deslizamiento.

La red cristalina que se construye queda como a continuación se esquematiza:

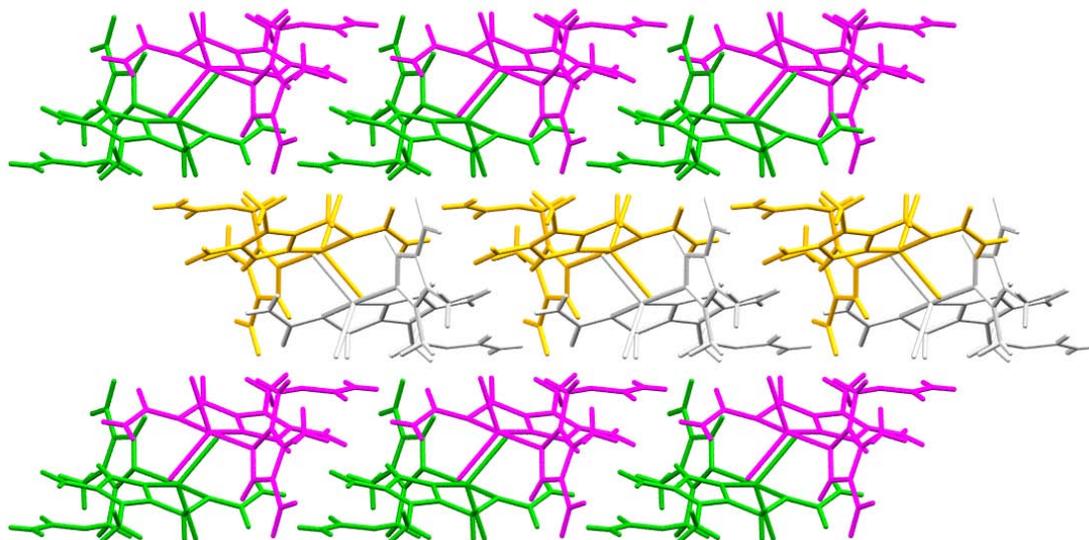


Figura 5.3.23: Arreglo supramolecular del compuesto $[Hg(ron)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$. Dicho arreglo es similar al de los compuestos $[Zn(ron)_2Cl_2]$ y $[Zn(ron)_2Br_2]$.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.3.11: Análisis elemental del compuesto $[Hg(ron)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$

Compuesto	$[Hg(ron)_2Cl_2] \cdot 2H_2O$		
Elementos	%C	%H	%N
Calculado	20.36	2.84	15.83
Experimental	20.56	2.04	15.48

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

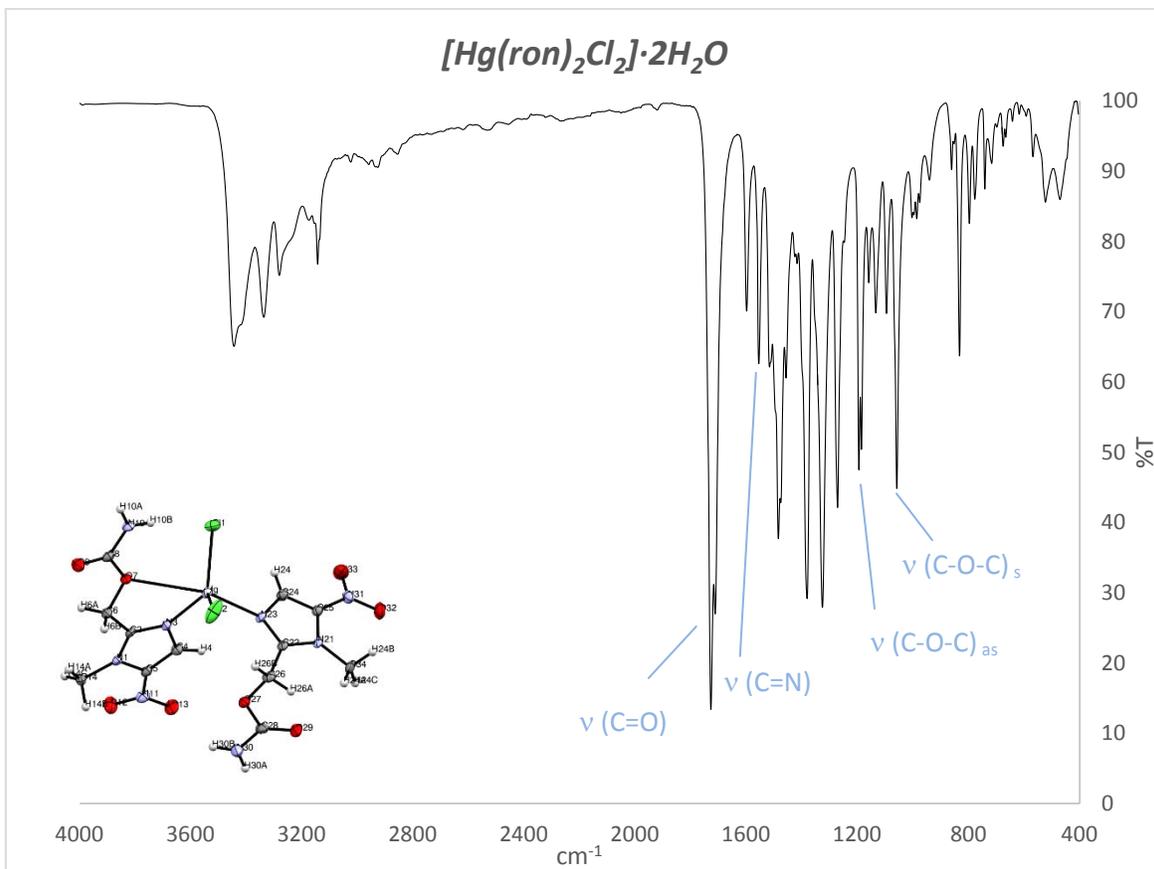


Figura 5.3.24: Espectro de infrarrojo del compuesto $[Hg(ron)_2Cl_2]$

Se observa un comportamiento similar al que se observó en los compuestos de zinc (II). La señal C-O-C se desdobra en 1194 y 1186 cm^{-1} debido a la coordinación del oxígeno al átomo de mercurio, formando un quelato, mientras que el grupo carbamato de la segunda molécula no interacciona con el metal.

Tabla 5.3.12: Vibraciones seleccionadas del compuesto de coordinación comparadas con la del ronidazol

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{as}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_s$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
[Hg(ron)₂Cl₂]	1728	1555	1194	1185	1457

Este compuesto presenta un espectro de infrarrojo similar al del compuesto de cadmio (figura 5.3.25), lo cual es congruente con la propuesta de que ambos compuestos presenten el mismo tipo de coordinación.

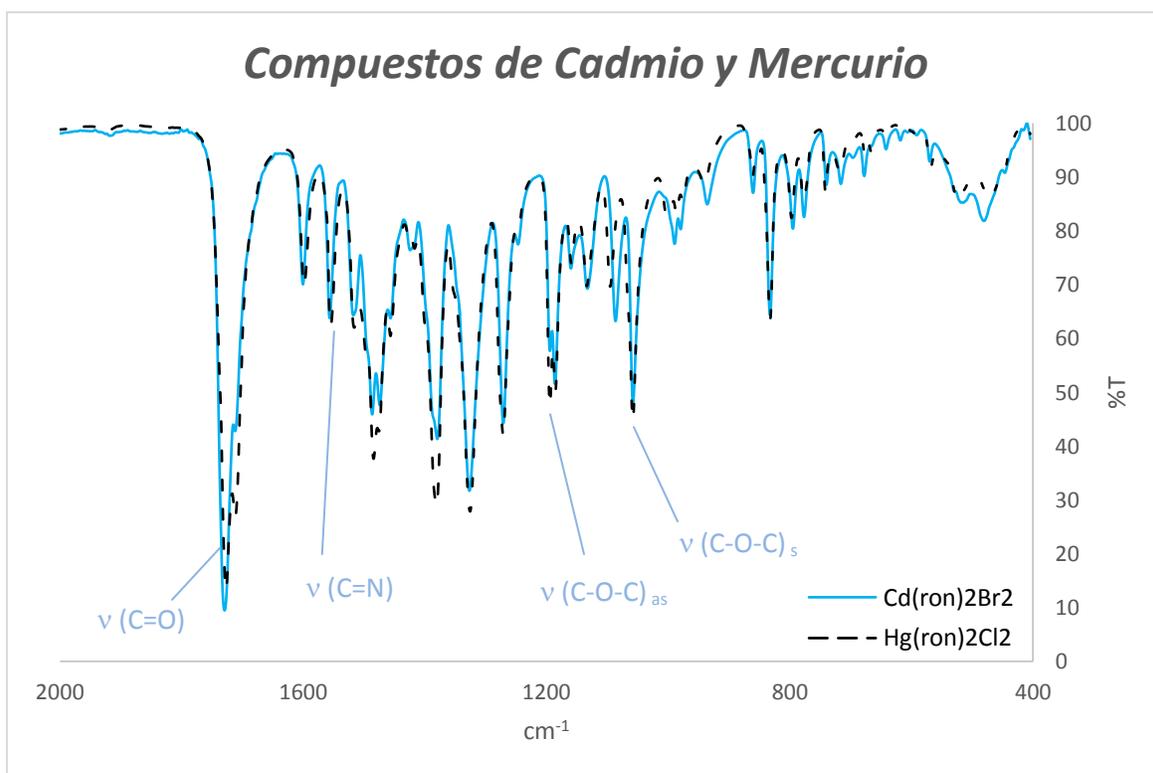
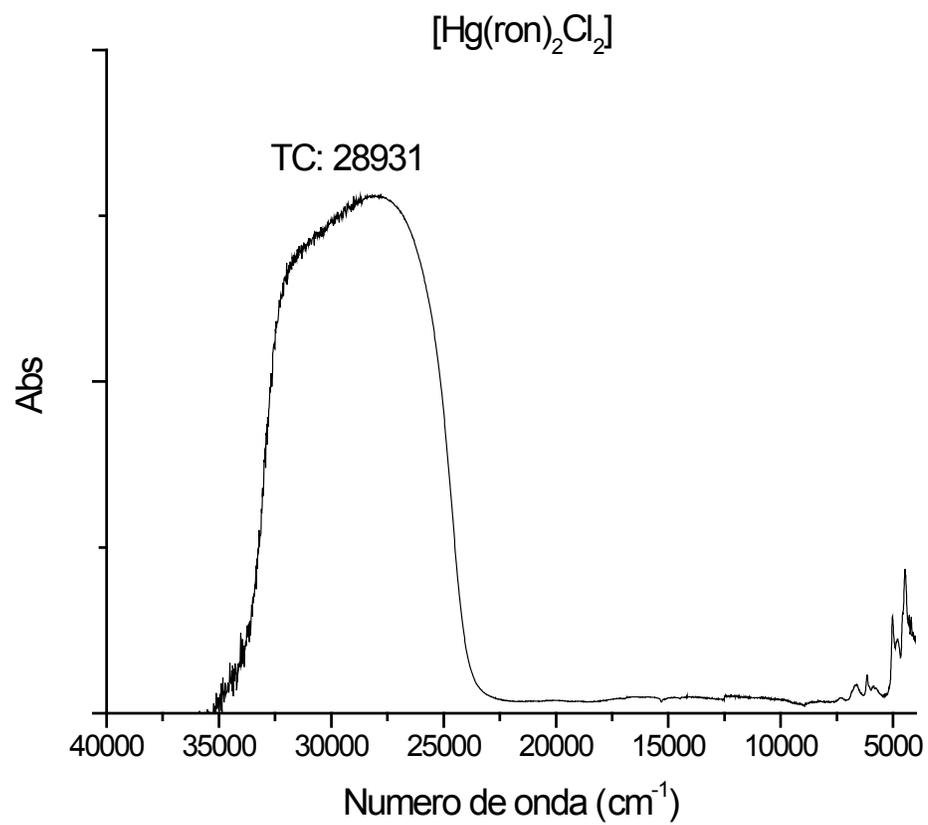


Figura 5.3.25 : Ampliación de los espectros de $[\text{Cd}(\text{ron})_2\text{Br}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{ron})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que muestran las interacciones de ambos compuestos

ESPECTRO ELECTRÓNICO



COMPUESTO DE COBRE (II) PIRÁMIDE DE BASE CUADRADA



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El compuesto se sintetizó con la sal de cloruro de cobre (II). Se obtuvieron cristales verdes en forma de prismas. La estructura del compuesto obtenido muestra la coordinación de un ligante de manera bidentada y el otro enlazado de manera monodentada por el nitrógeno imidazólico, como en los compuestos anteriores.

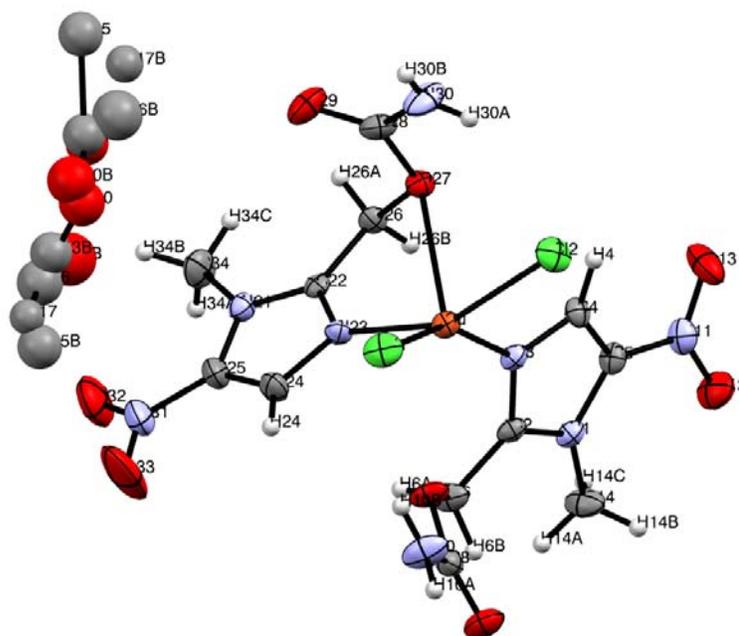


Figura 5.3.26: Representación ORTEP al 50% de probabilidad para el compuesto $[\text{Cu}(\text{ron})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{AcOEt}$

El centro metálico es pentacoordinado y su geometría es una pirámide de base cuadrada (figura 5.3.27):

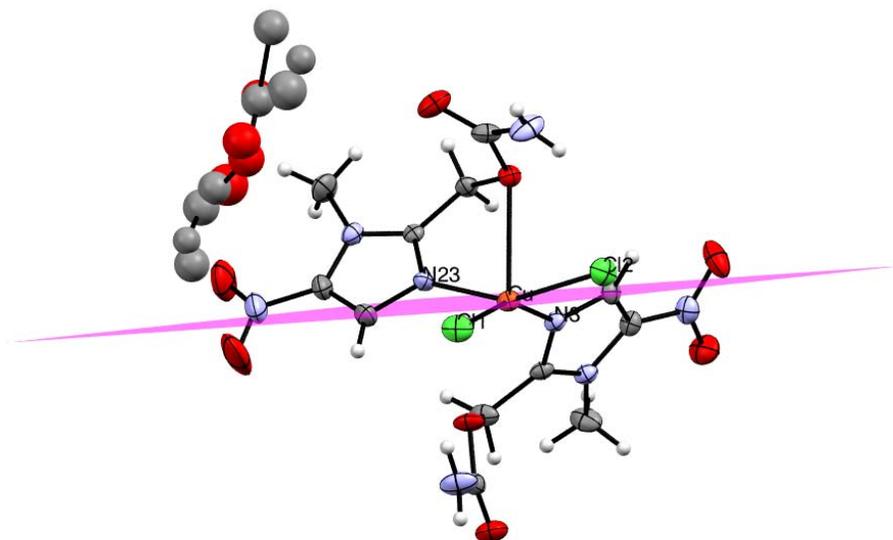


Figura 5.3.27: Plano calculado empleando los átomos de cloro y los dos nitrógenos unidos al cobre (N3, N23). El cobre es atravesado por dicho plano.

Empleando los ángulos Cl1-Cu-N3 (153.33°) y Cl2-Cu-N23 (153.50°) se obtiene un τ de 0.0028 por lo que se concluye que la geometría del cobre es una pirámide de base cuadrada como se puede ver en la figura 5.3.27.

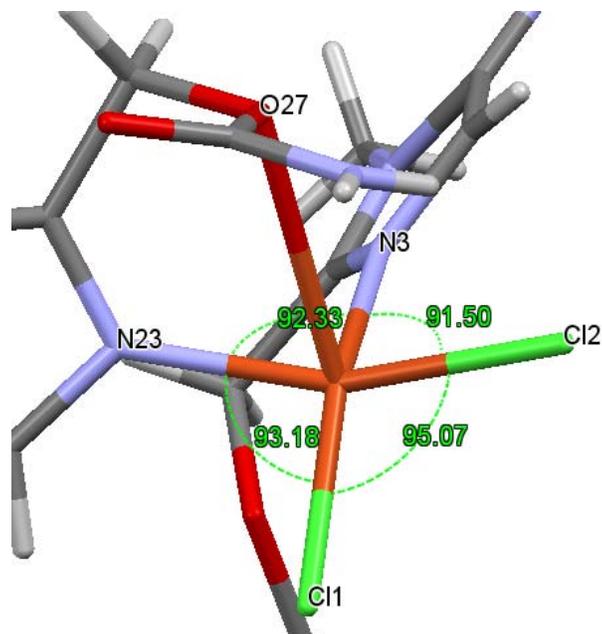


Figura 5.3.28: Ángulos de la base de la pirámide de base cuadrada

Tabla 5.3.13: Principales distancias y ángulos asociados al centro metálico.

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Trío de átomos	Ángulo (°)
Cu N3	2.010(4)	N3 Cu N23	92.31(17)
Cu N23	2.016(4)	N3 Cu Cl2	91.50(12)
Cu Cl1	2.2440(14)	N23 Cu Cl2	153.50(11)
Cu Cl2	2.2464(14)	N3 Cu Cl1	153.33(12)
Cu O23	2.781	N23 Cu Cl1	93.20(12)
		Cl2 Cu Cl1	95.07(6)

ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR

A diferencia de los casos anteriores, este pertenece al sistema cristalino C2 (monoclínico) y posee cuatro moléculas por celda unidad. No posee ni los planos de deslizamiento ni el centro de inversión que poseían las estructuras anteriores, sin embargo se conserva el eje de tornillo binario.

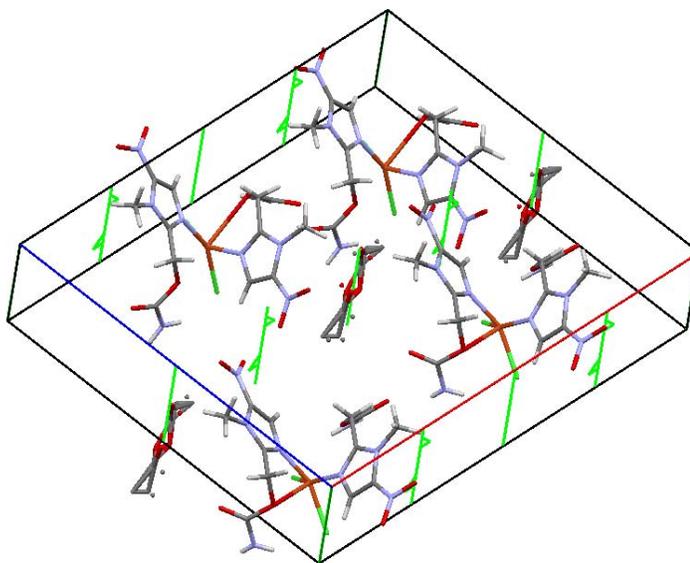


Figura 5.3.29: Celda unidad y ejes de tornillo (verde). El acetato de etilo se encuentra desordenado

Las moléculas de disolvente al interactuar con los grupos nitro dan lugar a un canal a lo largo del cristal, lo cual se puede apreciar en la siguiente imagen.

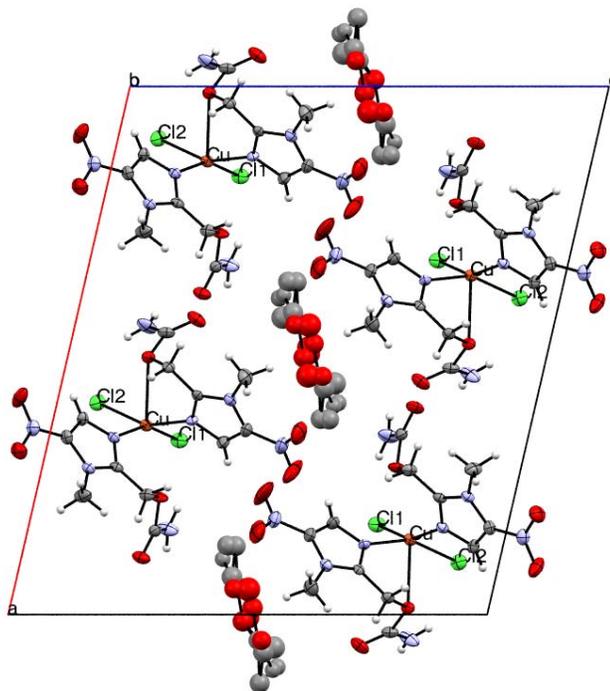


Figura 5.3.30: Vista a lo largo del eje b que muestra los canales formados por el acetato de etilo y los grupos nitro de los ligantes

Existe un puente de hidrógeno entre el oxígeno del grupo nitro y el del acetato de etilo que ayuda a la estabilización de dicha estructura (figura 5.3.30):

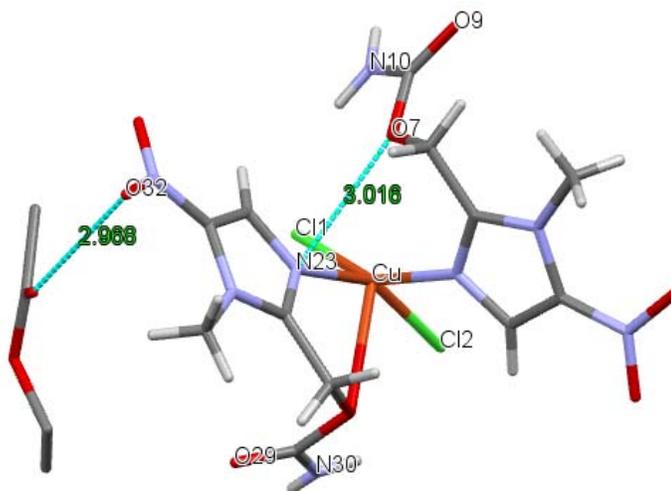


Figura 5.3.31: Puentes de hidrógeno intermoleculares (rojo) e intramolecular (azul). El acetato de etilo interactúa con las moléculas de compuesto vía los oxígenos

Las sumas de los radios de Van der Waals para los enlaces O-N y O-O son 3.15 y 3.10 Å respectivamente, por lo que todas las interacciones señaladas se encuentran por debajo de estos límites. En cuanto a las interacciones del disolvente dentro de la red cristalina se puede observar que según la orientación del acetato de etilo (los puntos que rodean a la molécula en la imagen pertenecen a una segunda orientación encontrada en la red cristalina) se forman interacciones alternadas. Por ejemplo, en la orientación mostrada en la figura 5.3.32 se evidencia cómo se “alterna” la interacción O32-O8B hacia la izquierda y hacia la derecha.

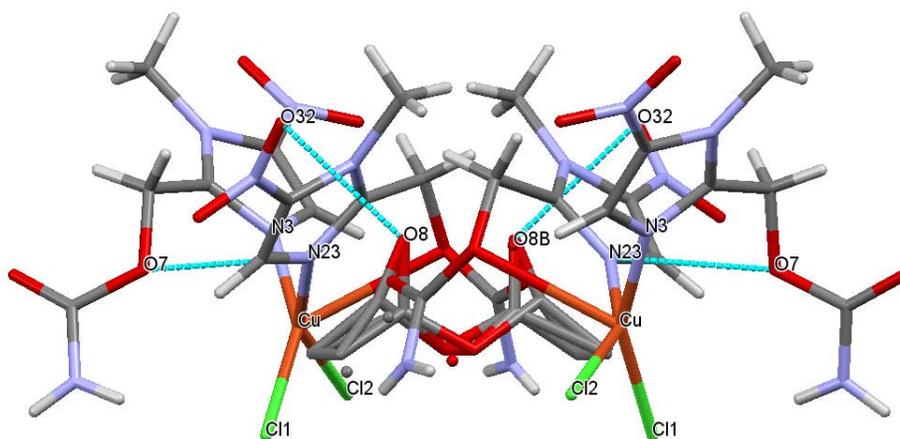


Figura 5.3.32: Vista a lo largo del eje c que muestra ambas orientaciones del acetato de etilo que dan origen a dos distintas orientaciones (izquierda y derecha) del enlace O8B-O32

El compuesto muestra un arreglo tipo mariposa que se produce por interacciones tipo π de los átomos de cloro con los anillos imidazólicos de los ligantes. Cada átomo de cloro interactúa débilmente con la nube π de un solo anillo como lo muestra la figura 5.3.33. En esta misma imagen se puede observar que un ligante actúa de forma monodentada, mientras que el segundo lo hace de forma bidentada, generando un anillo de cinco miembros.

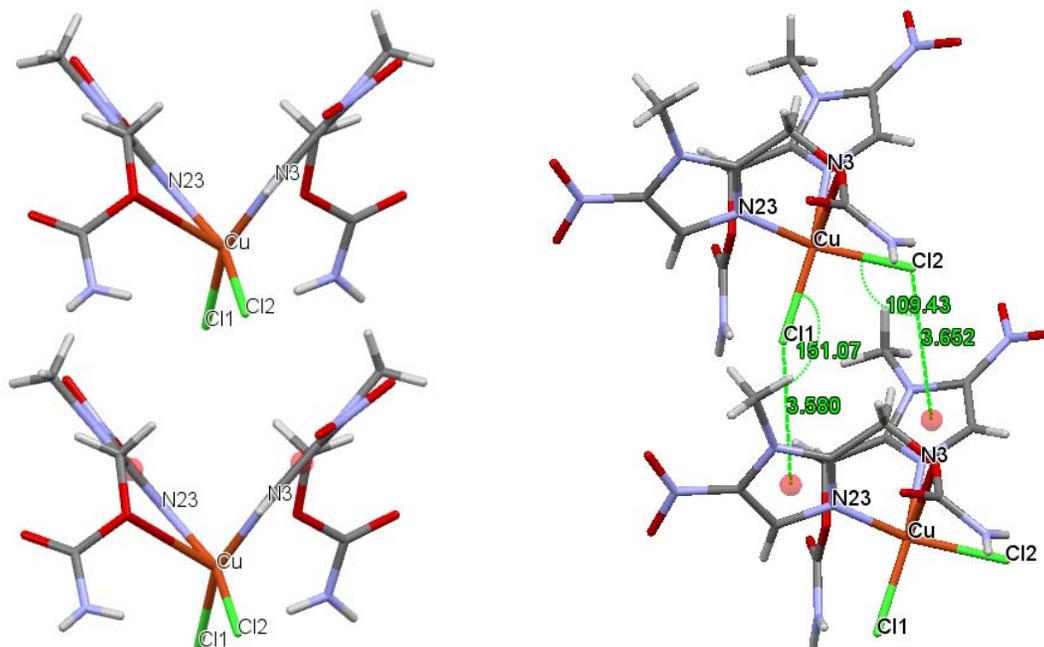


Figura 5.3.33: Arreglo tipo mariposa e interacciones tipo π de los átomos de cloro con los anillos aromáticos

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

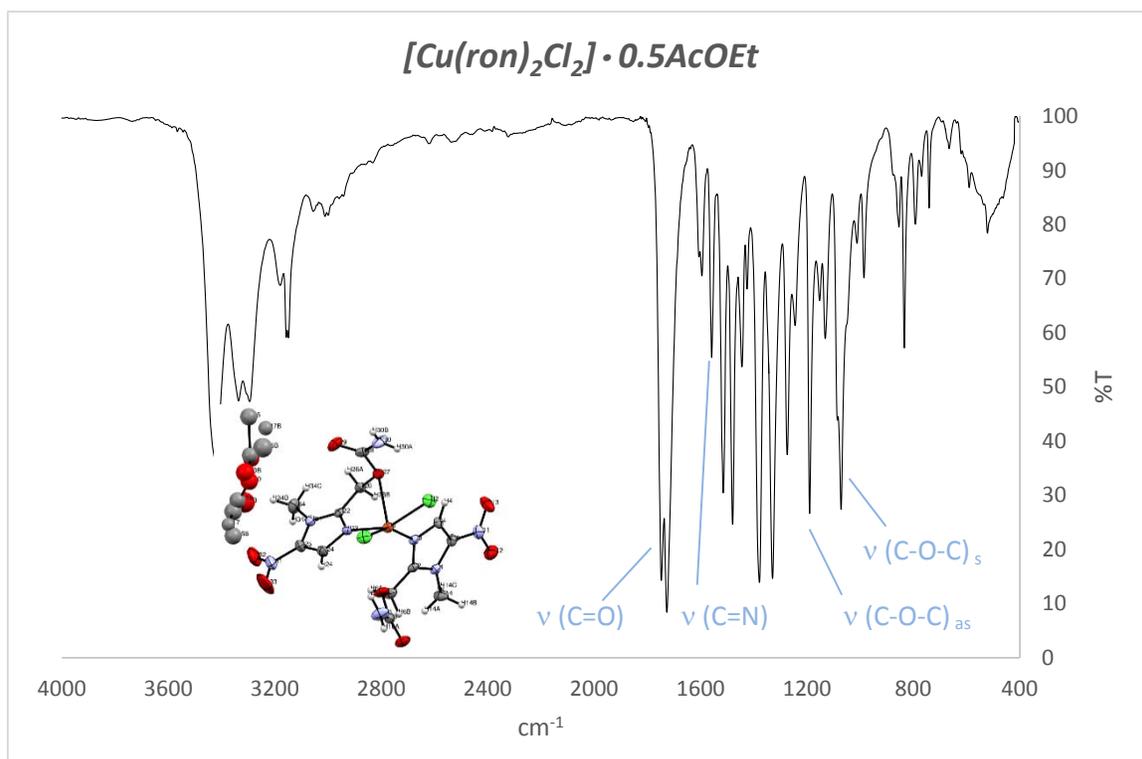


Figura 5.3.34: Espectro de infrarrojo del compuesto $[Cu(ron)_2Cl_2] \cdot 0.5AcOEt$

Tabla 5.3.15: Vibraciones seleccionadas del compuesto $[Cu(ron)_2Cl_2] \cdot 0.5AcOEt$ (cm^{-1})

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[Cu(ron)_2Cl_2]$	1728	1558	1189	1071	1444

Se observan dos bandas aproximadamente en 1727 cm^{-1} correspondientes a los carbonilos tanto del grupo carbamato de los ligantes como del disolvente presente. Las vibraciones carbono-nitrógeno así como las del grupo nitro no muestran desplazamiento en comparación con los compuestos de los demás metales. La banda O-CO se desplaza hasta 1070 cm^{-1} debido al enlace que forma el oxígeno con el cobre en la molécula, actuando como bidentado. El ancho de esta banda se debe a la superposición con la banda del ligante monodentado.

ANALISIS ELEMENTAL

Tabla 5.3.16: Análisis elemental del compuesto $[Cu(ron)_2Cl_2] \cdot 0.5AcOEt$

Compuesto	$[Cu(ron)_2Cl_2] \cdot 0.5AcOEt$		
Elementos	%C	%H	%N
Calculado	29.65	2.04	18.45
Experimental	29.12	2.12	19.63

El análisis revela que el acetato de etilo se encuentra en proporción de una molécula por cada dos moléculas de compuesto.

ESPECTRO ELECTRÓNICO

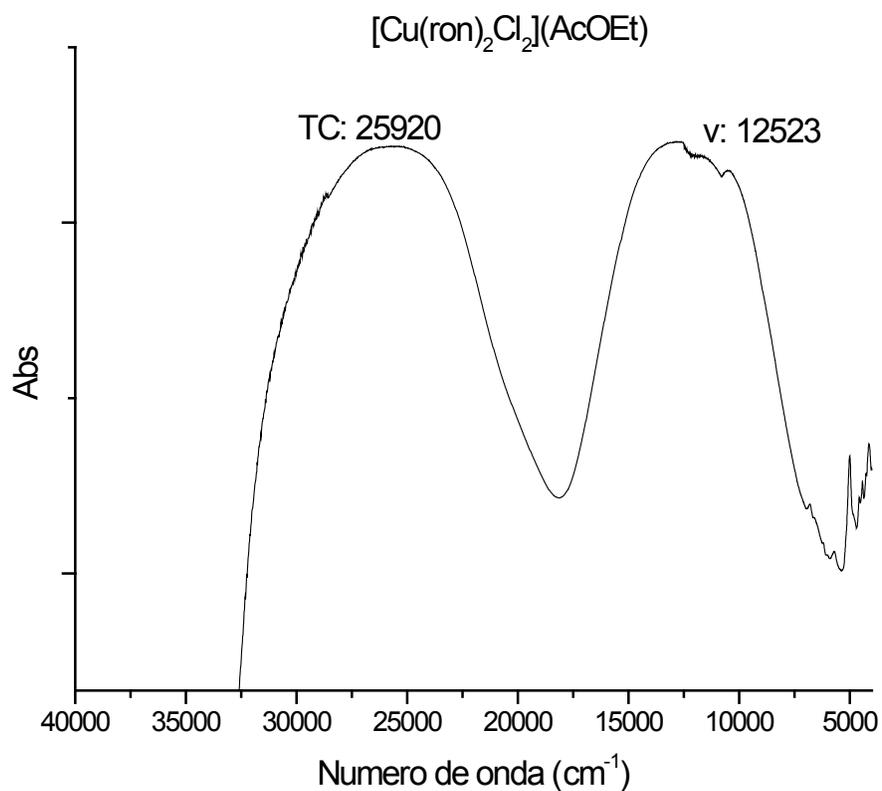


Figura 5.3.35: Espectro electrónico del compuesto $[\text{Cu}(\text{ron})_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{AcOEt}$

El compuesto presenta un momento magnético de 1.6 MB que ligeramente debajo de los valores esperados para un compuesto de cobre(II).

COMPUESTO DE COBRE (II)

BIPIRÁMIDE TRIGONAL



Se obtuvo un compuesto color verde oscuro cuya estructura es la que se propone en base a los análisis elemental, espectro de infrarrojo y espectro electrónico.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.3.17: Análisis elemental del compuesto [Cu(ron)Br₂(H₂O)]

<i>Compuesto</i>	<i>[Cu(ron)Br₂(H₂O)]</i>		
<i>Elementos</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
<i>Calculado</i>	17.10	1.91	13.31
<i>Experimental</i>	18.04	1.66	12.03

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

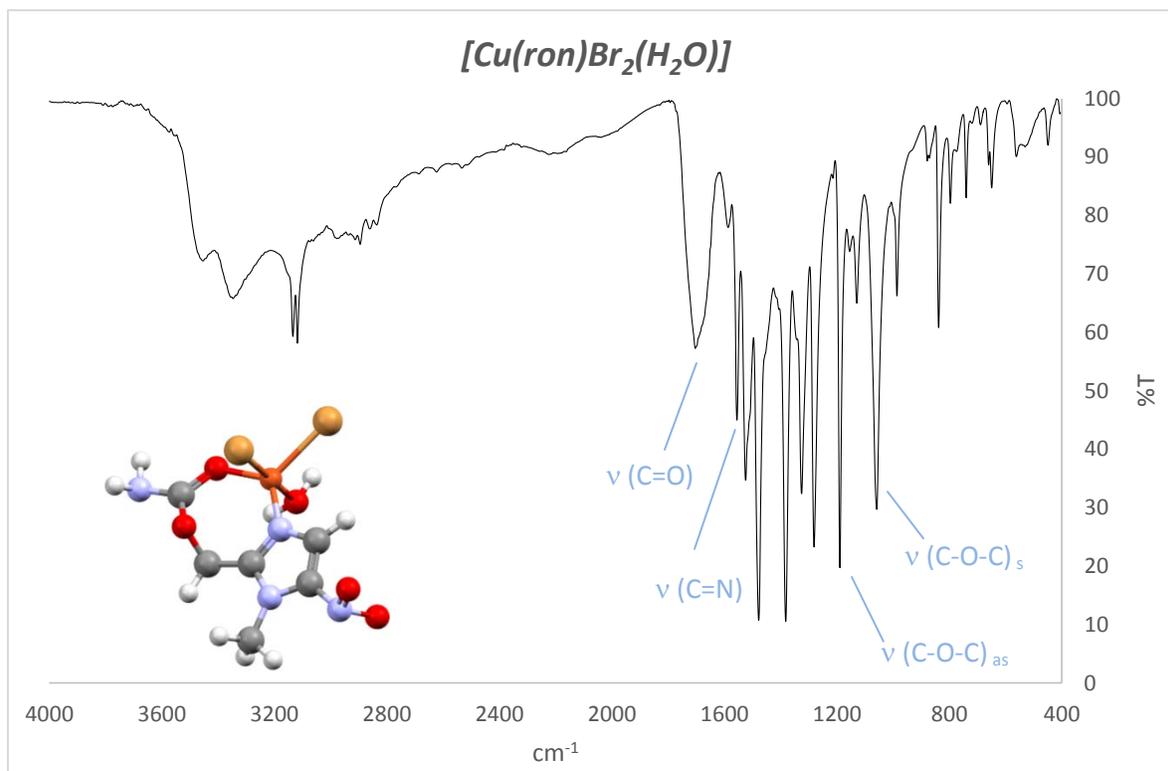


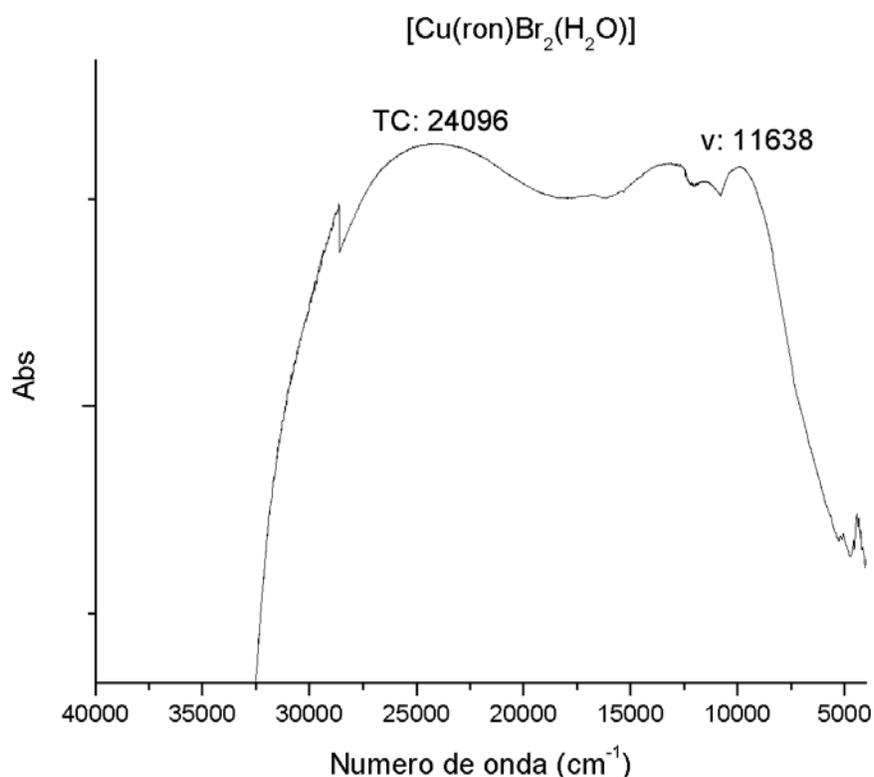
Figura 5.3.35: Espectro de infrarrojo del compuesto $[Cu(ron)Br_2(H_2O)]$

A diferencia del compuesto de cloruro de cobre, este compuesto tiene únicamente un ligante coordinado. El compuesto con bromo también presenta una geometría pentacoordinada (bipirámide trigonal), pero en este caso el átomo por el cual se enlaza el ligante es por el oxígeno carbonílico del grupo carbamato. Se observa el desplazamiento de la banda de 1725 cm^{-1} (como se observa en el compuesto con cloro a 1703 cm^{-1} en este compuesto (figura 5.3.33) lo cual indica una coordinación del oxígeno C=O al cobre.

Tabla 5.3.18: Principales vibraciones del compuesto $[Cu(ron)Br_2(H_2O)]$

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[Cu(ron)Br_2]$	1703	1555	1189	1059	1454

ESPECTRO ELECTRÓNICO



Se observa una banda ancha desdoblada centrada en 11638 cm^{-1} , que es característica de una geometría distorsionada, debida a la pérdida de la degeneración de los orbitales, por lo que se propone que este compuesto pentacoordinado se encuentra distorsionado. Dicha distorsión produce numerosas transferencias, produciendo el ensanchamiento de la banda.

El momento magnético calculado para este compuesto fue de 2.02 MB, valor esperado para un compuesto de cobre (II).¹²

ESTRUCTURA PROPUESTA

Con base en la evidencia experimental, se propone la siguiente estructura para el compuesto de cobre.

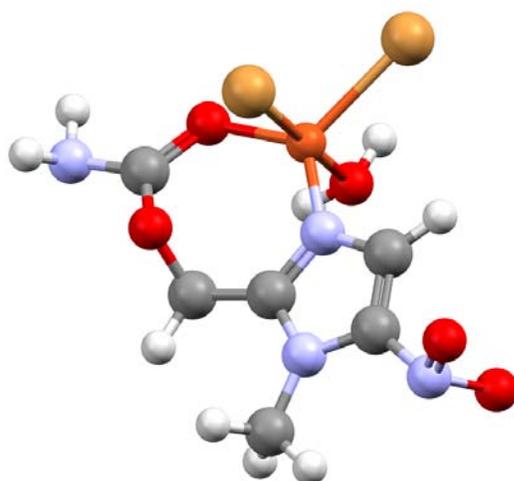
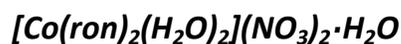


Figura 5.3.36: Estructura propuesta para el compuesto de $[Cu(ron)Br_2]$. Se propone que el metal presente una geometría pentacoordinada distorsionada

5.4 COMPUESTOS HEXACOORDINADOS

COMPUESTO DE COBALTO (II)



DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El compuesto se obtuvo al hacer reaccionar nitrato de cobalto con ronidazol en proporción 2:1 metal/ligante. Se obtuvieron cristales de color rosa. La estructura del compuesto obtenido es la siguiente:

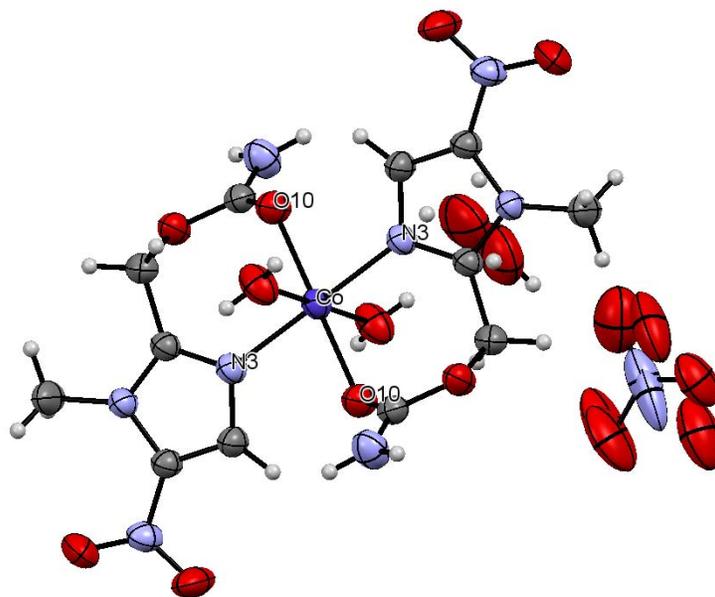
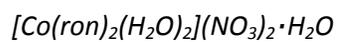


Figura 5.4.1: Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto



Los átomos coordinantes fueron los N3 y O10 (nitrógeno imidazólico y oxígeno carbonílico respectivamente), formando un anillo quelato de siete miembros con ángulo de mordida de 92.43° . A diferencia de los compuestos con geometría de bipirámide trigonal, en este caso el átomo coordinante es el oxígeno sp^2 (O9). Las otras dos posiciones fueron ocupadas por moléculas de agua, mientras que el anión nitrato quedó fuera de la esfera de coordinación (figura 5.4.1). También co-cristalizó una molécula de agua entre el compuesto y el grupo nitro, presentando desorden al igual que el anión nitrato.

La molécula de agua de cristalización forma puentes de hidrógeno de fuerza media y alta con la molécula de agua coordinada y el O3 de un nitrato.

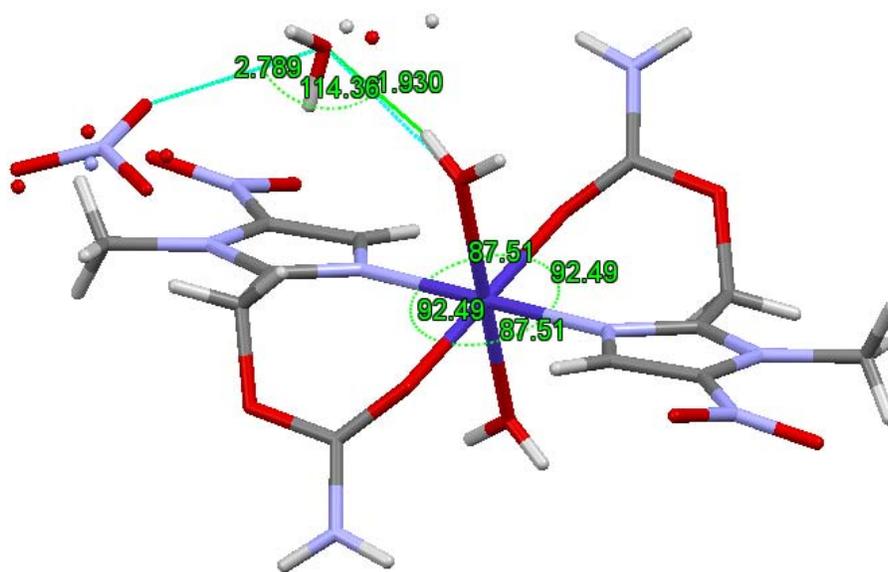


Figura 5.4.2: Puentes de hidrógeno intramoleculares producidos por la molécula de agua. Ambos valores son similares (2.701 y 2.789 Å)

El nitrato adicionalmente presenta interacciones tipo π con el anillo aromático vía uno de los oxígenos (figura 5.4.3).

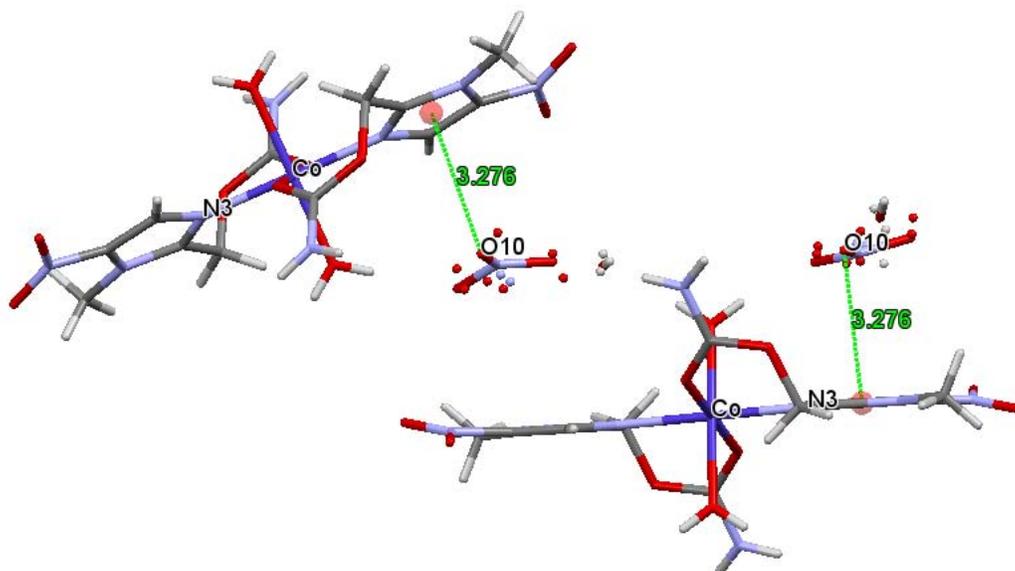


Figura 5.4.3: Interacciones O- π entre los oxígenos del nitrato y los anillos aromáticos

ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR

A continuación se presenta la celda unidad del compuesto obtenido el cual cristalizó en el sistema monoclinico $P2_1/n$:

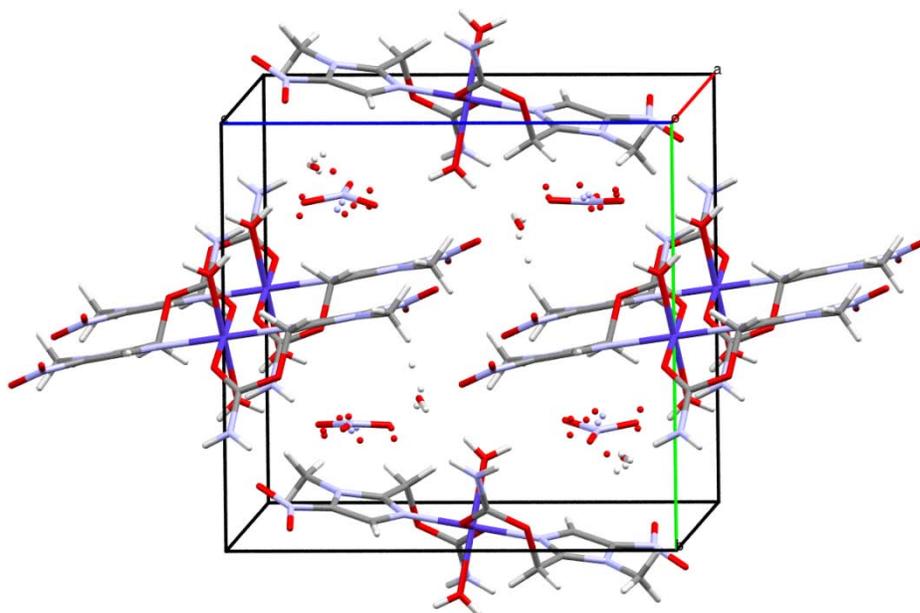


Figura 5.4.4: Celda unidad del compuesto $[Co(ron)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$

A diferencia de los casos anteriores en el que había cuatro moléculas por celda unidad, en este caso son dos. Los átomos de cobalto se encuentran en posición especial, es decir, se encuentran sobre un elemento de simetría (centro de inversión en este caso). Aunados a ellos también hay planos de deslizamiento (color rosa) y ejes de tornillo binarios (color verde).

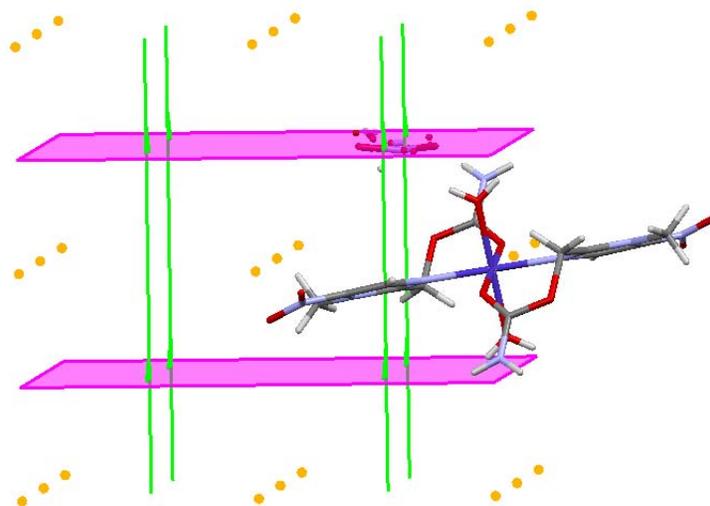


Figura 5.4.5: Representación de los elementos de simetría presentes en la celda unidad. Se resalta que el átomo de cobalto está ubicado en un centro de inversión.

En la figura 5.4.4 se observa que las dos moléculas que se encuentran en las caras superior e inferior contribuyen con media molécula cada una al contenido de la celda. Las que se encuentran sobre las aristas contribuyen con $\frac{1}{4}$ de molécula. Finalmente los cuatro aniones están ubicados en la parte interna de la celda.

En cuanto a las interacciones intermoleculares son varias las que se presentan. Las distancias son un poco mayores (de 3Å aproximadamente) y estabilizan un arreglo de láminas alternadas. Los nitratos son parte fundamental de esta estabilización porque dos de sus oxígenos, el O4 y O5, forman un puente de

hidrógeno intermolecular mientras que el tercero (O3) lo forma con el agua adyacente.

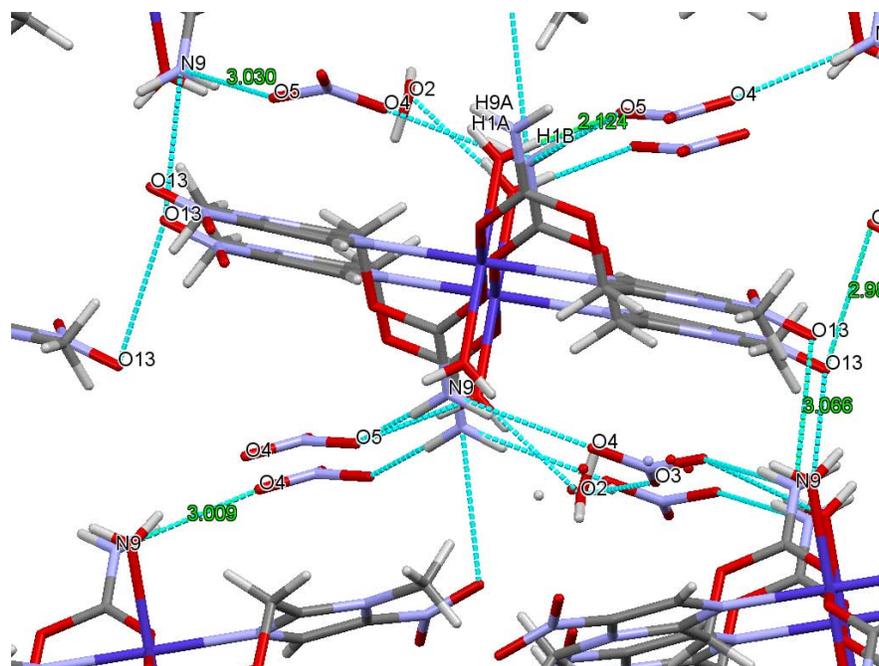


Figura 5.4.6: Acercamiento en el que se muestran las interacciones tipo puente de hidrógeno

Cada ligante actúa de forma bidentada (figura 5.4.2), formando un anillo de siete miembros, razón por la cual el anillo resultante no es plano. El nitrógeno del carbamato se proyecta perpendicular al plano formado por los otros átomos. Finalmente se muestra el arreglo a lo largo del eje *a* para apreciar su estructura en 2D.

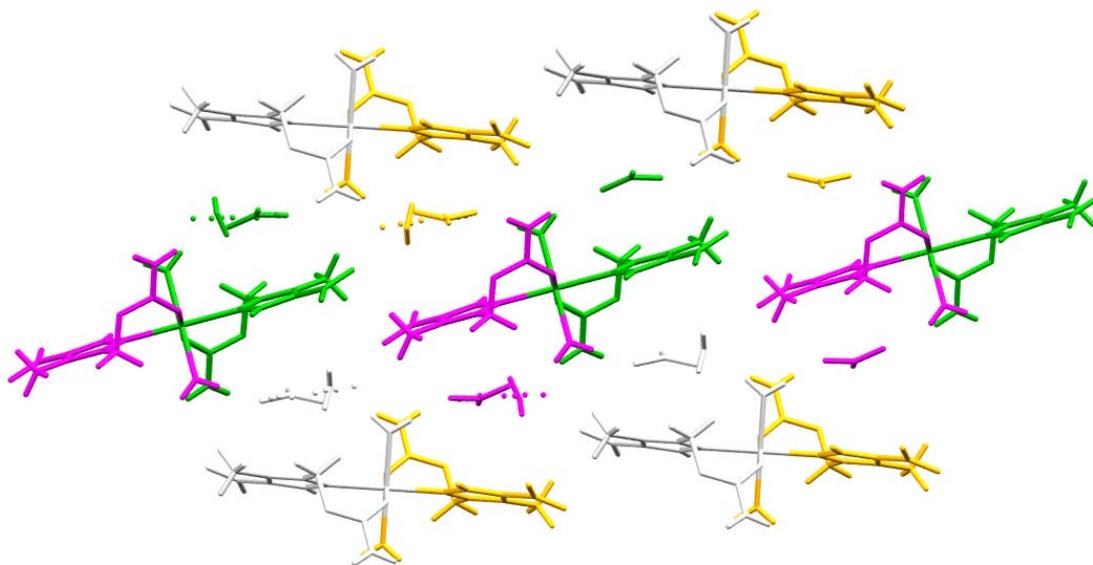


Figura 5.4.7: Las dos orientaciones de las moléculas se deben a los ejes de tornillo. La mitad de cada molécula es generada por simetría.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.4.1: Análisis elemental calculado y experimental

Compuesto	$[\text{Co}(\text{ron})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Elementos	%C	%H	%N
Calculado	22.60	3.45	21.97
Experimental	21.99	3.69	21.37

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

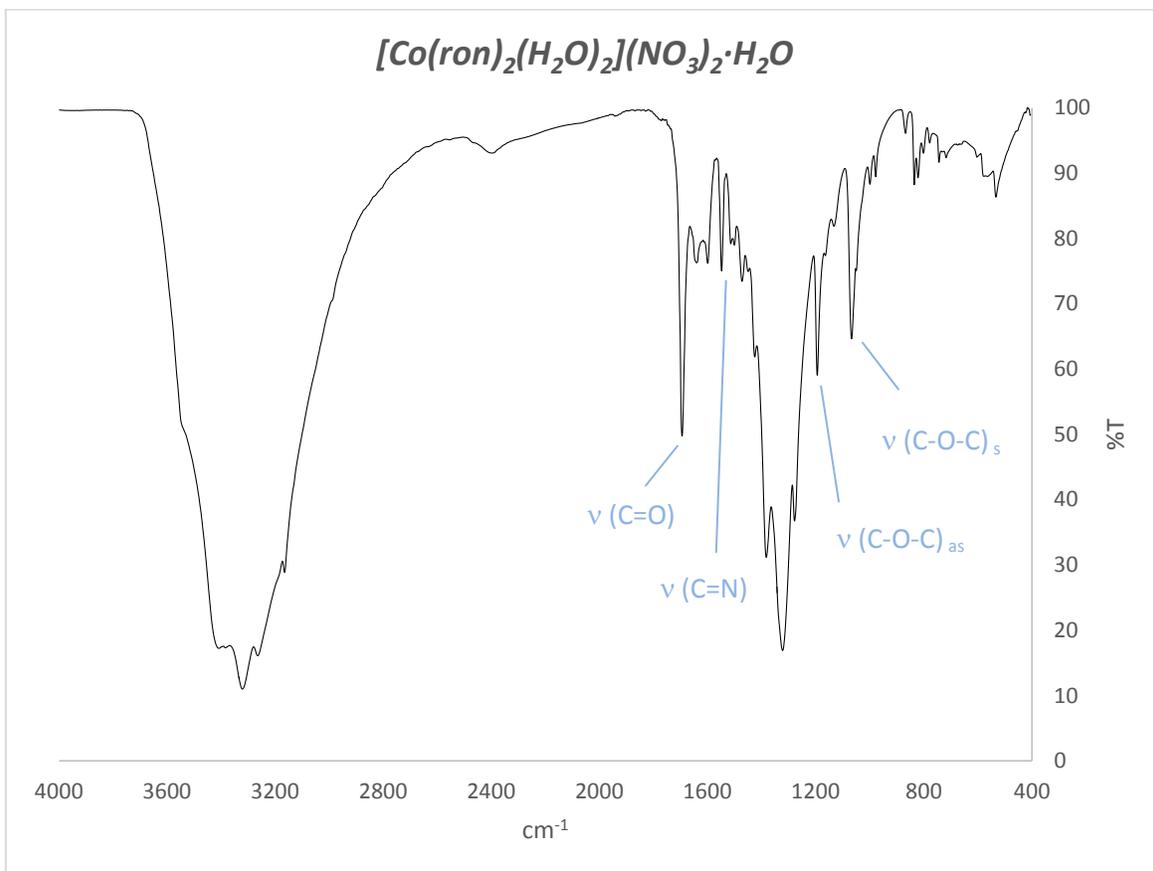


Figura 5.4.8: Espectro de infrarrojo del compuesto $[Co(ron)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$

Tabla 5.4.2: Principales señales de infrarrojo para el compuesto de cobalto en cm^{-1}

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[Co(ron)_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot (H_2O)$	1695	1549	1194	1067	1426

La variación más notable es el desplazamiento a menor energía de la banda C=O respecto a los compuestos en los que este oxígeno no está coordinado y se

desplazaban a mayor energía. Este desplazamiento se debe a que en el presente compuesto los oxígenos carbonílicos de los carbamatos se encuentran coordinados al centro metálico y el doble enlace tiende a debilitarse.

ESPECTRO ELECTRÓNICO

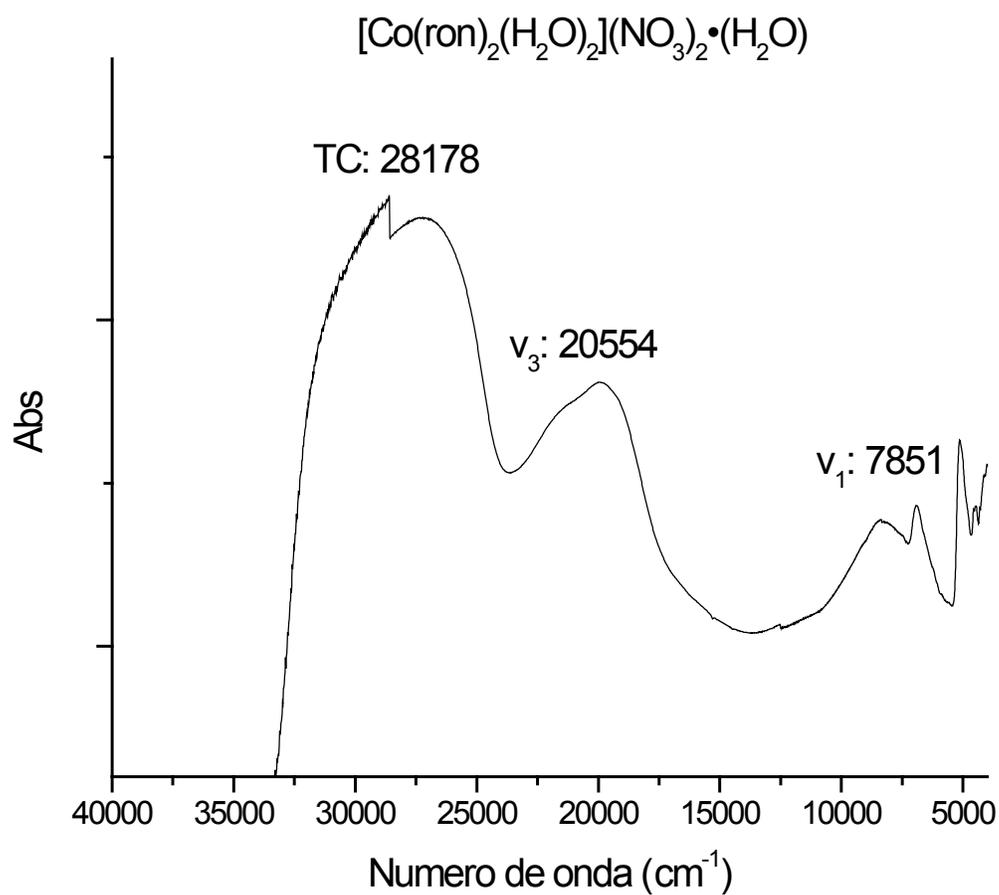


Figura 5.4.9: Espectro electrónico del compuesto de cobalto

El espectro electrónico obtenido concuerda con lo esperado para un cobalto (II) octaédrico. Se observan dos bandas asociadas a transiciones electrónicas y la de mayor energía asociada a la transferencia de carga. La banda en 7851 cm^{-1} corresponde a la transición $\nu_1 \text{ } ^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow \text{ } ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ mientras que la banda de 20554 cm^{-1} es la transición $\nu_3 \text{ } ^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow \text{ } ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. La transición ν_2 no se observa claramente, pero aparece como un hombro de la banda de $\nu_3 \text{ } ^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \leftarrow \text{ } ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$. La transferencia de carga se encuentra en 28178 cm^{-1} .

El momento magnético del compuesto (4.43 MB) indica que el cobalto posee tres electrones desapareados, por lo que su desdoblamiento de campo cristalino es de alto espín.

COMPUESTO DINUCLEAR DE NÍQUEL (II)



Este compuesto se obtuvo a partir de acetato de níquel (II) y ronidazol. Para este compuesto se propuso la estructura en base a la caracterización espectroscópica y analítica.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.4.3: Análisis elemental del compuesto dinuclear de níquel

Compuesto	$[\text{Ni}_2(\text{ron})(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Elementos	%C	%H	%N
Calculado	26.92	4.52	8.97
Experimental	26.15	4.07	9.20

El análisis elemental muestra que sólo hay una molécula de ligante por cada dos átomos metálicos así como cuatro moléculas de agua.

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

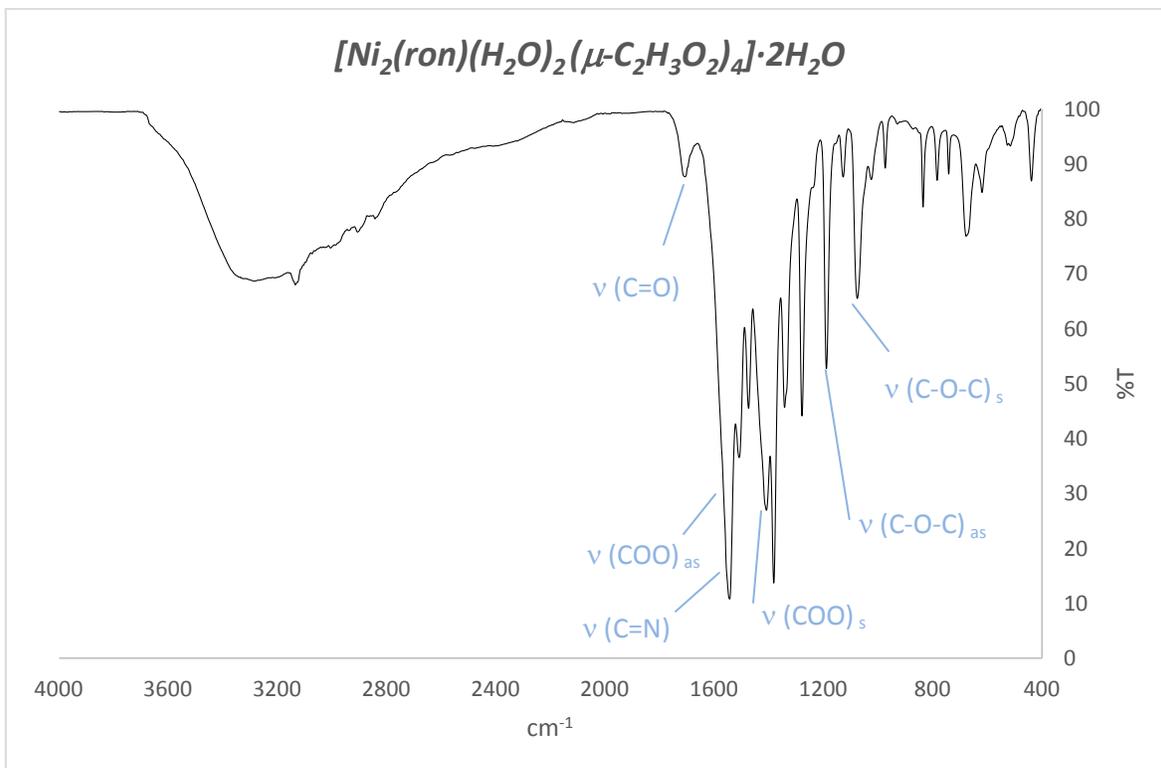


Figura 5.4.10: Espectro de infrarrojo para el compuesto dinuclear de níquel.

El espectro de infrarrojo muestra las señales asociadas al ligante en las mismas posiciones que el resto de los compuestos hasta ahora sintetizados. La señal asociada con el grupo carbonilo C=O en 1708 cm^{-1} es de interés porque a diferencia de otros casos, en este disminuye notablemente de intensidad. Esto fundamenta que dicho oxígeno forme un enlace coordinado con uno de los átomos metálicos.

Los acetatos pueden encontrarse coordinados de distintas maneras en un compuesto, ya sea como quelato (por ambos oxígenos), como monodentado (por un oxígeno), como puente o en forma iónica:

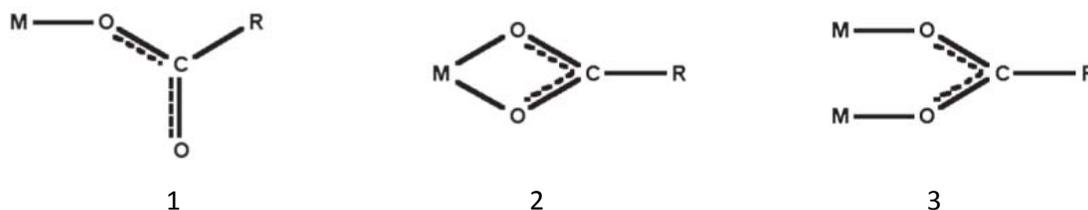


Figura 5.4.11: Tres de las formas de coordinación del ion acetato.
1: Monodentado 2: Quelato 3: Puente

Existen algunos estudios que pueden ayudar a discernir entre las distintas coordinaciones con base en la diferencia entre las frecuencias de las señales simétrica y asimétrica del grupo acetato:⁷

1: Si la diferencia se encuentra en un rango de 164 a 171 cm^{-1} es indicativo que el acetato se encuentra de manera iónica.

2: Los acetatos monodentados presentan una diferencia mayor a 200 cm^{-1} .

3: Si el delta es menor a 150 cm^{-1} el acetato se encuentra como quelato.

4: Los acetatos puente se encuentran en un intervalo de 150 a 200 cm^{-1} .

Tomando en cuenta dichos puntos y la de los compuestos obtenidos en trabajos previos^{3,9} se propone que el compuesto presenta acetatos puente. La señal de 1544 cm^{-1} correspondería a la vibración asimétrica del acetato.

La señal de la vibración simétrica se encuentra en 1418 cm^{-1} el delta entre estas vibraciones es de 126 cm^{-1} . Los acetatos por lo tanto, están entre los dos átomos de níquel como lo muestra el siguiente compuesto de níquel⁸ (figura 5.4.12)

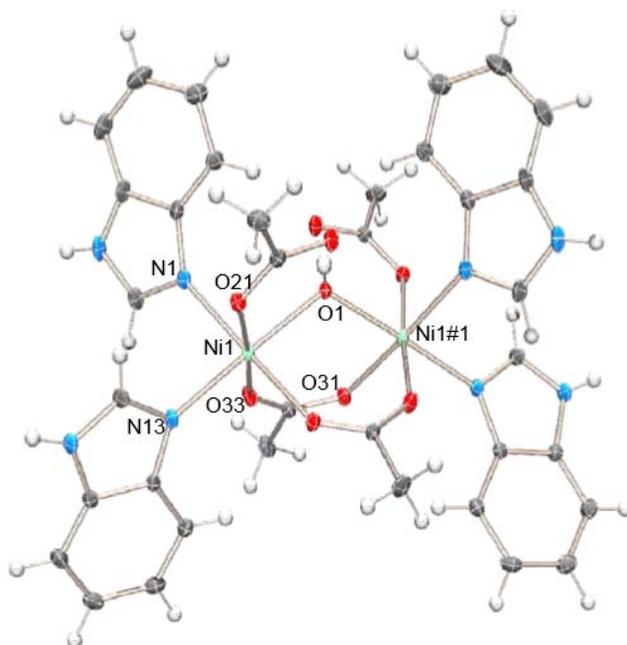
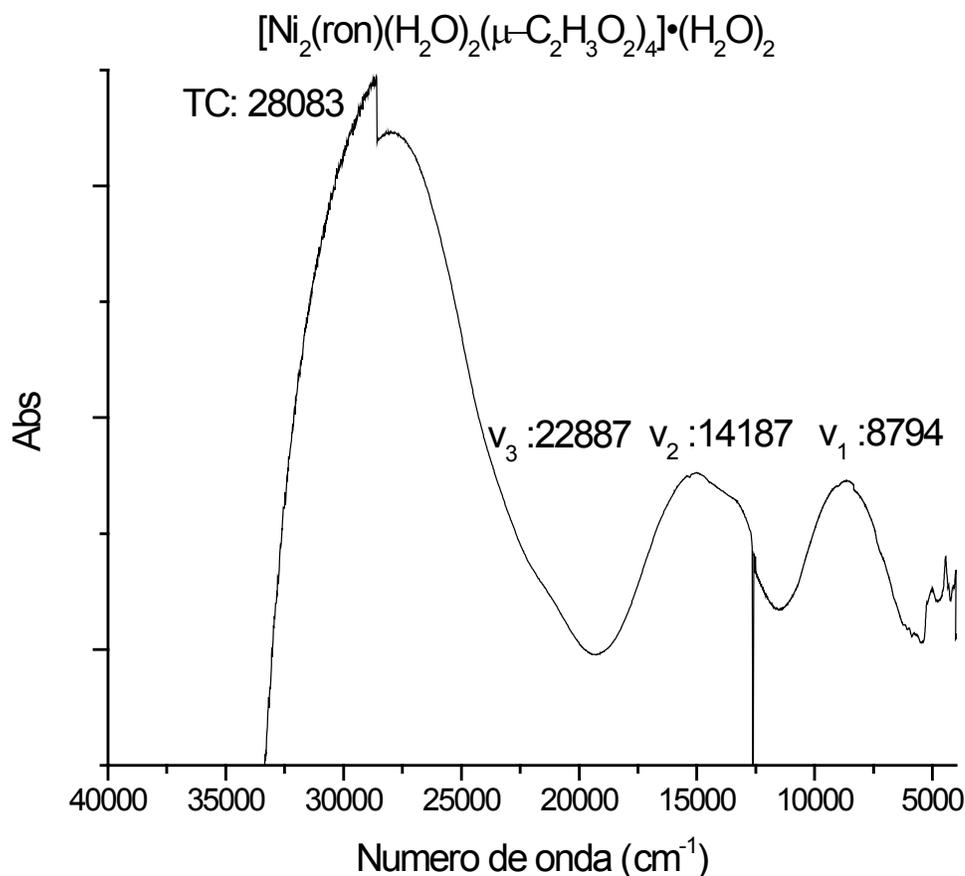


Figura 5.4.12: Compuesto dinuclear de níquel $[Ni_2(\mu_2-H_2O)(\mu_2-OAc)_2(bz)_4(OAc)_2]$. Posee dos acetatos tipo quelato (puentes) y dos coordinados de forma monodentada

Tabla 5.4.4: Principales vibraciones en el infrarrojo del compuesto dinuclear de níquel (cm^{-1})

	$\nu(C=O)$	$\nu(C=N)$	$\nu(COO)_{as}$	$\nu(COO)_s$	$\nu(C-O-C)_{as}$	$\nu(C-O-C)_s$	$\nu(N-C-N)$
Ronidazol	1702	1623	-	-	1182	1095	1414
Compuesto	1708	1544	1544	1418	1189	1076	1475

ESPECTRO ELECTRÓNICO



El espectro corresponde al de una geometría octaédrica de níquel, lo que significa que ambos átomos metálicos poseen la misma geometría. Las transiciones asociadas a las bandas observadas son v_1 : ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en 8794 cm^{-1} , v_2 : ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en 14187 cm^{-1} y v_3 : ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ en 22887 cm^{-1} . La v_3 se calcula por el método de Lever.²

El momento magnético obtenido (2.24MB) también es coherente para un compuesto dinuclear pues es menor al esperado (de 2.9 a 3.4 MB) para un compuesto con un solo centro metálico.

ESTRUCTURA PROPUESTA

La propuesta estructural del compuesto dinuclear de níquel obtenido se basó en los compuestos dinucleares de cobalto sintetizados por Petriček.⁶ En este caso, el análisis de rayos X muestra que un átomo de cobalto posee geometría octaédrica, mientras que el otro es tetraédrico. Sólo el que posee geometría octaédrica tiene coordinados los ligantes; la esfera de coordinación del cobalto tetraédrico sólo está formada por cloruros (dos tipo puente y dos iónicos) figura 5.4.13.

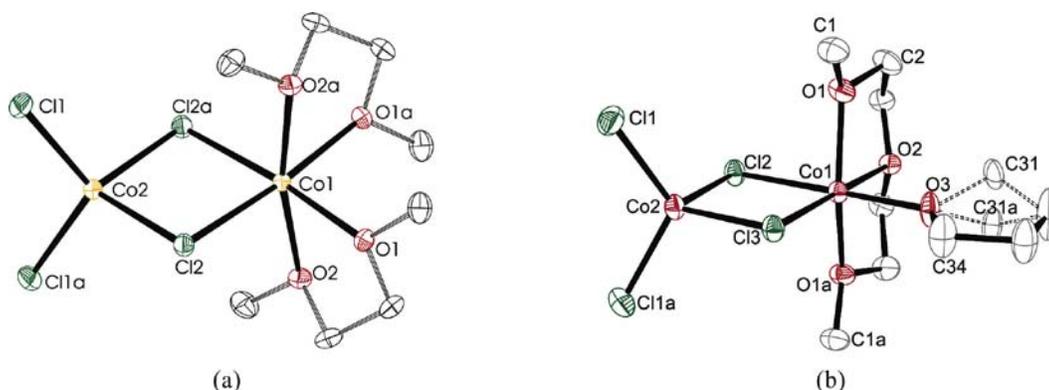


Figura 5.4.13: Propuesta de estructura del compuesto dinuclear de níquel. Cada átomo metálico tiene una geometría octaédrica con cuatro puentes acetato.

Con base en la evidencia experimental, se propone la siguiente estructura para el compuesto dinuclear de níquel.

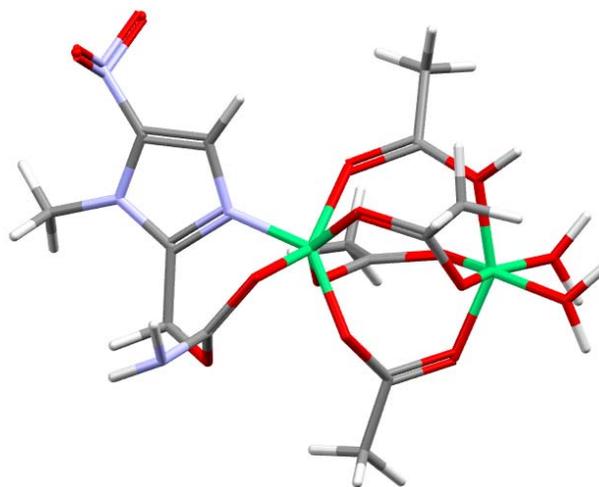
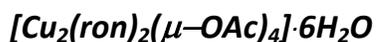


Figura 5.4.14: Propuesta de estructura del compuesto dinuclear de níquel. Cada átomo de níquel es de geometría octaédrica con cuatro puentes acetato

COMPUESTO DINUCLEAR DE COBRE (II)

El compuesto precipitó tras la reacción de acetato de cobre con ronidazol. Este precipitado se filtró, quedando un sólido azul cielo el cual fue posteriormente caracterizado.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.4.5: Análisis elemental para el compuesto dinuclear de cobre

<i>Compuesto</i>	<i>$[\text{Cu}_2(\text{ron})_2(\mu\text{-OAc})_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$</i>		
<i>Elementos</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
<i>Calculado</i>	27.58	4.62	12.85
<i>Experimental</i>	28.81	3.04	12.00

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

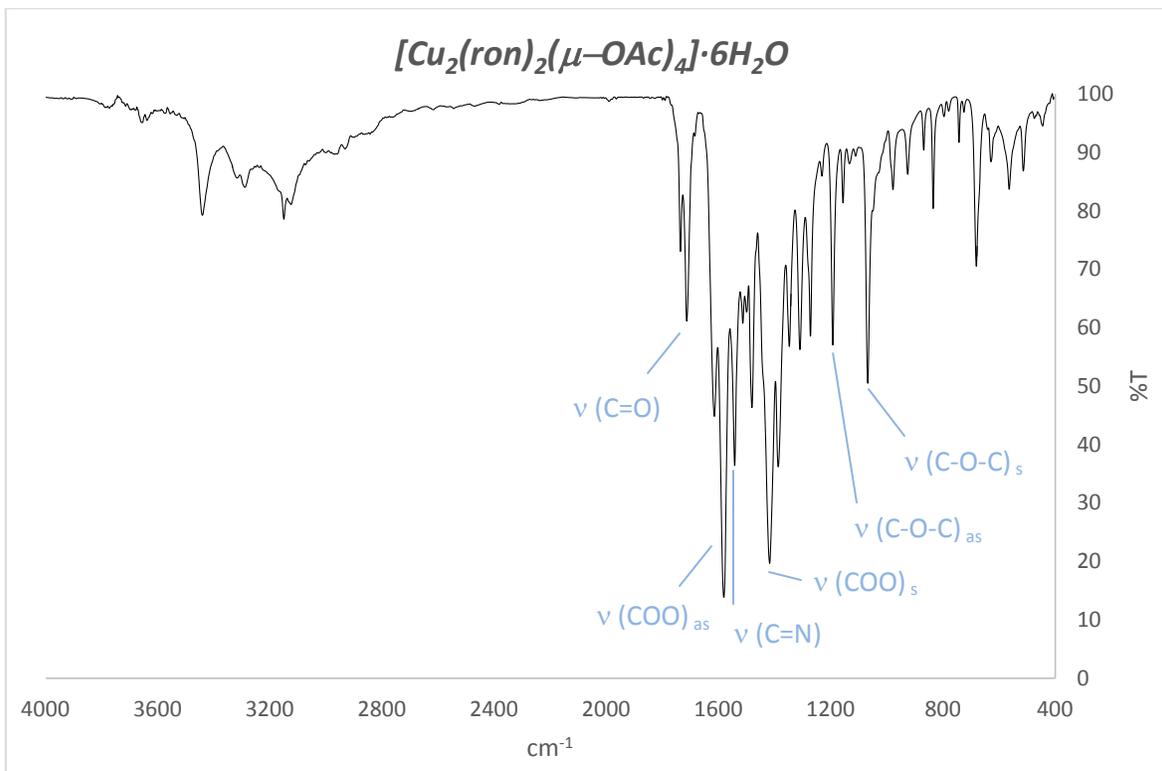


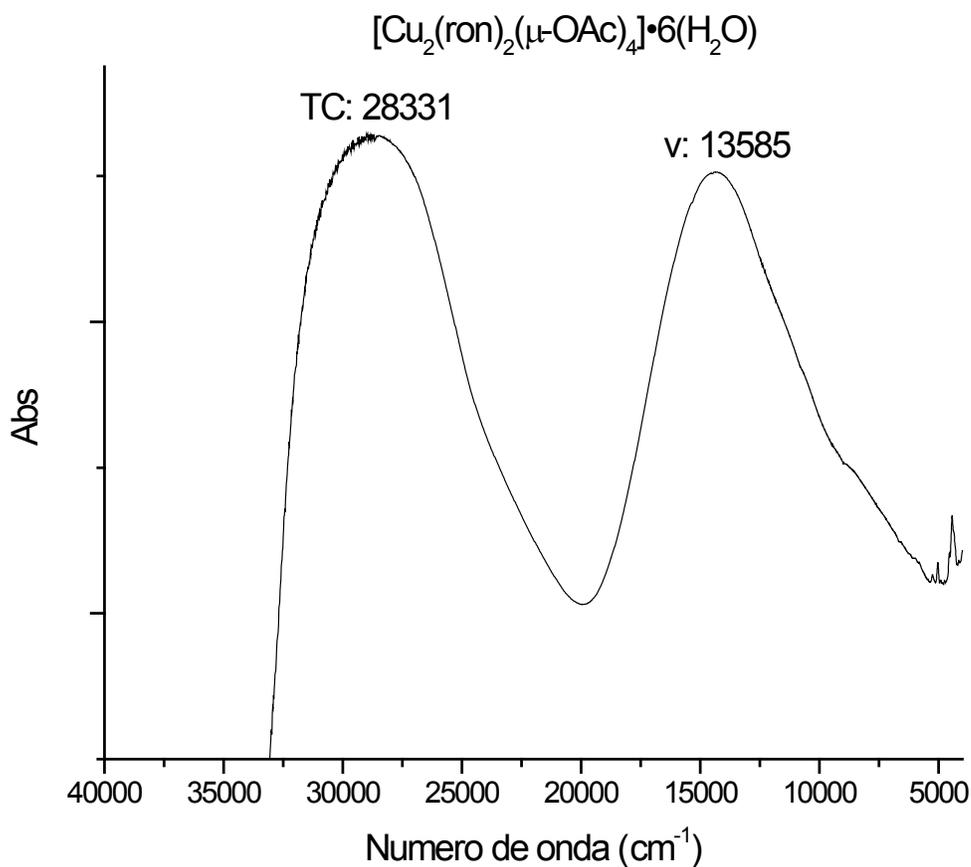
Figura 5.4.15: Espectro de infrarrojo del compuesto dinuclear de cobre.

Las bandas asociadas a las vibraciones asimétrica y simétrica del acetato se encuentran en 1582 y 1418 cm^{-1} respectivamente. El delta tiene un valor de 164 cm^{-1} , por lo que se tratan de acetatos puente. Las vibraciones asociadas a C-O y C=O muestran el mismo desplazamiento que en los compuestos en los que los oxígenos no están coordinados sugiriendo que los ligantes se comportan de manera monodentada.

Tabla 5.4.6: Vibraciones seleccionadas para el compuesto dinuclear de cobre.

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{COO})_{as}$	$\nu(\text{COO})_s$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{as}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_s$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$
Ronidazol	1702	1623	-	-	1182	1095	1414
Compuesto	1716	1545	1582	1418	1193	1069	1443

ESPECTRO ELECTRÓNICO



El espectro electrónico muestra una banda en 13585 cm^{-1} similar a la que presentan compuestos diméricos con acetatos puente.^{9,10} La banda de 28331 cm^{-1} está asociada a la transferencia de carga metal-ligante.

En este caso al igual que para el compuesto de níquel, el momento magnético obtenido por átomo metálico fue de 1.45 MB. También se encuentra por debajo del intervalo esperado (1.8 a 2.2 MB) dados los acoplamientos antiferromagnéticos presentes en compuestos dinucleares de acetato de cobre.

ESTRUCTURA PROPUESTA

Con base en los análisis espectroscópicos y el análisis elemental, y a los compuestos presentados en la figura 2.2.20^{9,10} se proponen las siguientes estructuras para el compuesto dinuclear de cobre.

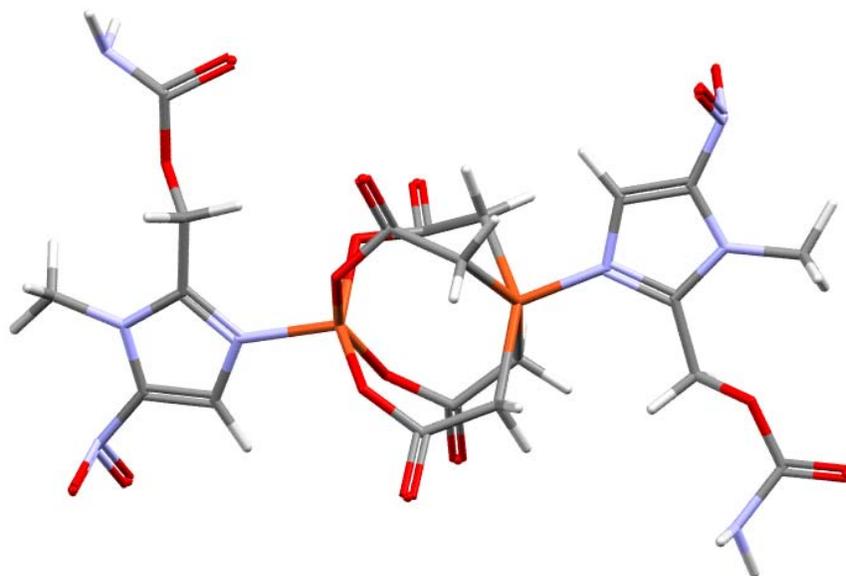
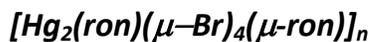


Figura 5.4.16: Estructura propuesta del compuesto dinuclear de cobre

COMPUESTO POLIMÉRICO DE MERCURIO (II)**DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Se obtuvieron cristales prismáticos incoloros los cuales fueron posteriormente lavados con etanol. El compuesto obtenido cristaliza en el grupo monoclinico $P2_1/c$ El compuesto se presenta con un arreglo polimérico en el cual uno de los átomos de bromo actúa como puente. Presenta dos moléculas de ligante coordinadas al centro metálico, una vía el N3 como en todos los casos y otra vía el O13 (del grupo nitro).

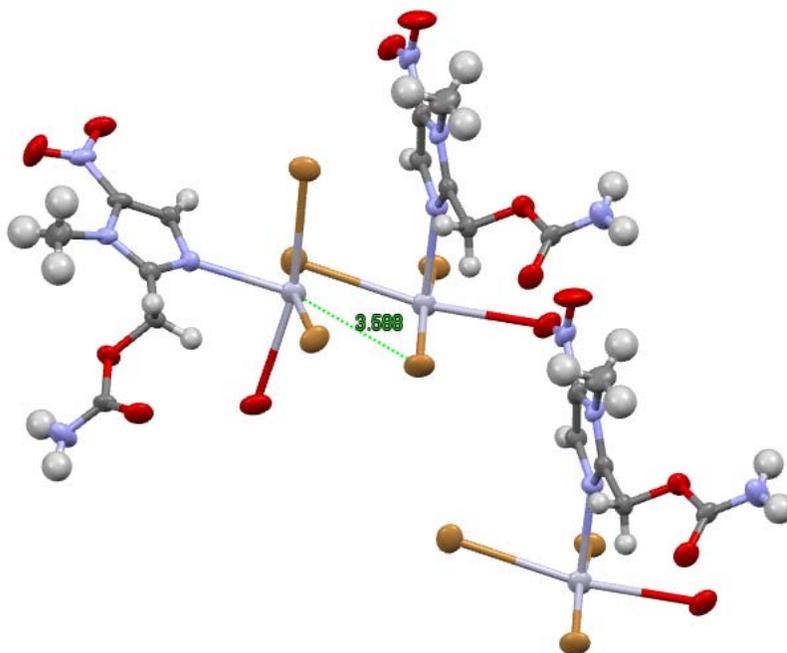


Figura 5.4.17: Representación ORTEP al 50% de probabilidad del compuesto $[\text{Hg}(\text{ron})(\mu\text{-Br})_4(\mu\text{-ron})]_n$

La geometría que presenta el centro metálico es octaédrica. Las distancias del centro metálico a cada uno de los átomos así como los ángulos de la base del octaedro se resumen en la siguiente tabla. Datos adicionales se pueden encontrar en las tablas del anexo.

Tabla 5.4.7: Principales distancias y ángulos del átomo de mercurio

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Trío de átomos	Ángulo (°)
Hg N3	2.607(7)	O13 Hg Br1 (μ)	87.75
Hg Br1	2.4273(10)	Br2 Hg O13	87.21
Hg Br2	2.4170(10)	Br1 Hg Br2	99.56
Hg O13	2.95	Br1 Hg Br1 (μ)	99.56
Hg Br1(μ)	3.32	N3 Hg Br2'	165.71
Hg Br2'	3.59		

La figura 5.4.17 muestra el arreglo polimérico. Los átomos de bromo actúan como puente, formando un anillo de cuatro miembros en cuyos vértices opuestos se encuentran dos átomos de bromo, mientras que los otros dos los ocupan los átomos de mercurio. La propuesta de que el eje axial del octaedro esté formado por N3, Hg y Br2 es en base a la suma de radios de Van der Waals, para el enlace Hg-Br2 es de 3.95Å y en el compuesto dicha distancia es de 3.58Å. La base del octaedro tiene ángulos que van de los 87° a 99° en el mayor de los casos y el eje axial es de 165°, por lo que se trata de un octaedro distorsionado como lo muestran las figuras 5.4.18 y 5.4.19

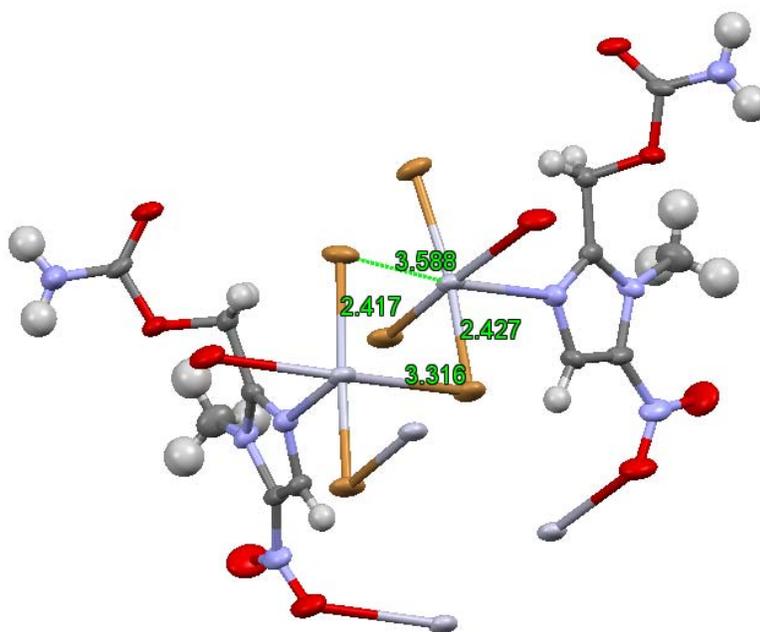


Figura 5.4.18: Representación de la estructura polimérica. En el centro se observa la formación de los puentes de bromo.

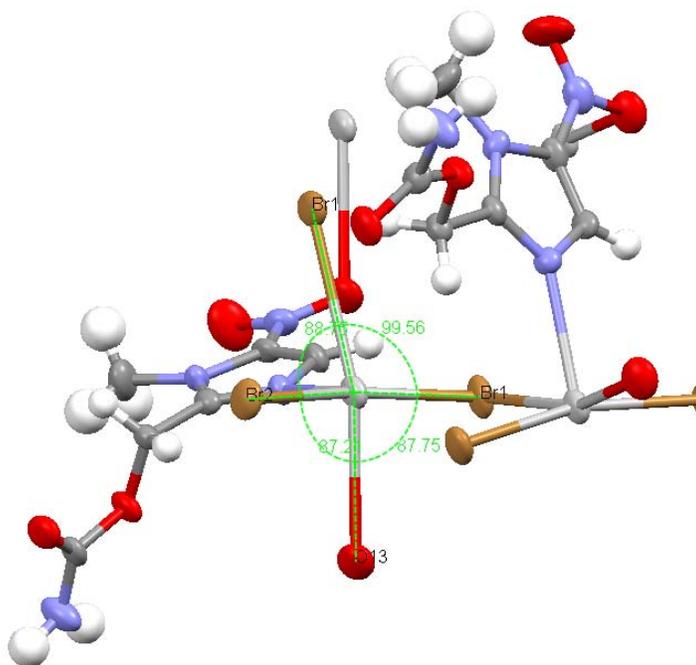


Figura 5.4.19: Ángulos de la base del octaedro. Presentan una pequeña distorsión respecto al octaedro regular (base con ángulos de 90°)

ANÁLISIS SUPRAMOLECULAR

La estructura presenta los mismos elementos de simetría que el compuesto con cloruros (figura 5.4.20). Éstos se representan en la siguiente figura de la celda unidad.

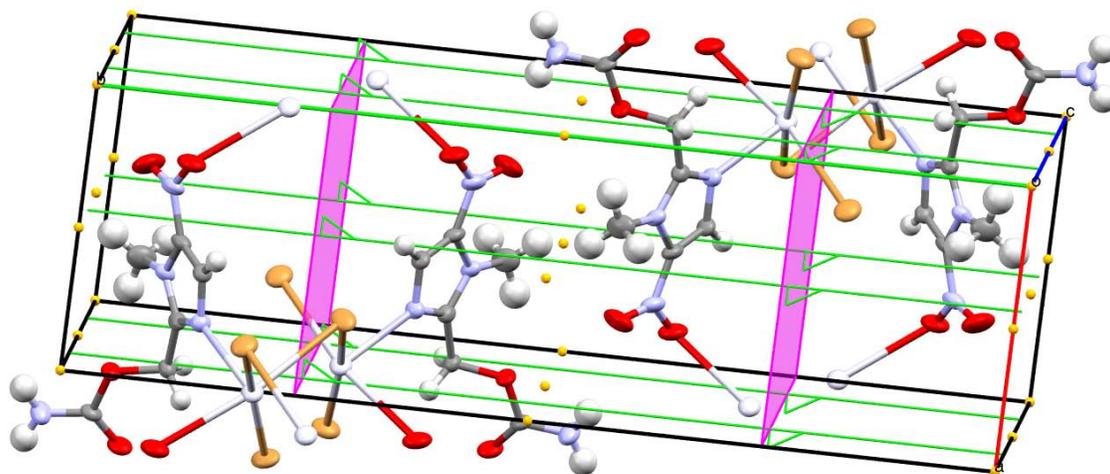


Figura 5.4.20: Celda unidad y elementos de simetría. Puntos naranja: Centros de inversión. Líneas verdes: Ejes de tornillo. Planos rosa: Planos de deslizamiento.

Es necesario aclarar que dentro de la celda unidad se presentan dos moléculas diméricas, cada una de las cuales al expandir la red revelan el carácter polimérico del compuesto.

La cadena polimérica se extiende con una forma de zig-zag como lo muestra la figura 5.4.21:

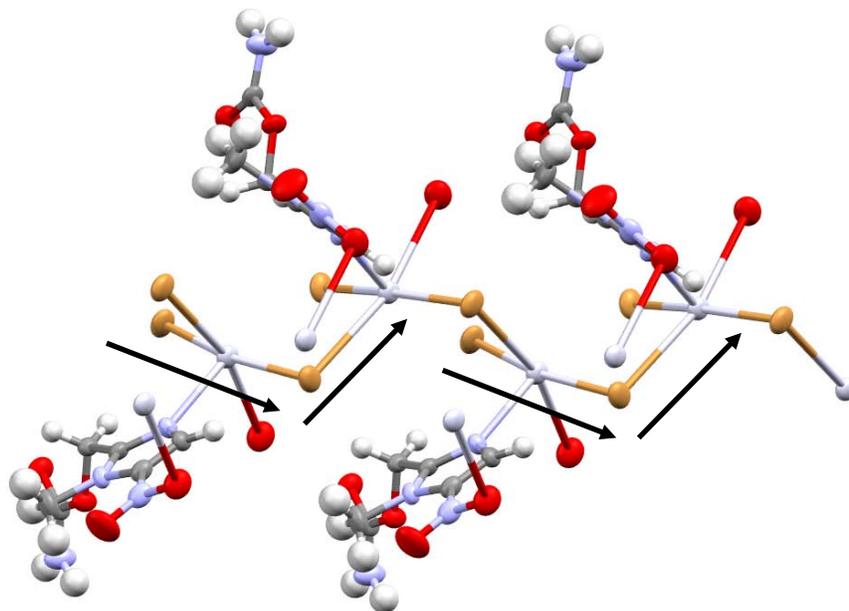


Figura 5.4.21: Arreglo supramolecular en forma de zig-zag

El arreglo supramolecular consta de cadenas que se extienden a lo largo del eje a. En la siguiente figura se pueden apreciar las dos direcciones de las cadenas, las cuales se estabilizan debido a los puentes de hidrógeno.

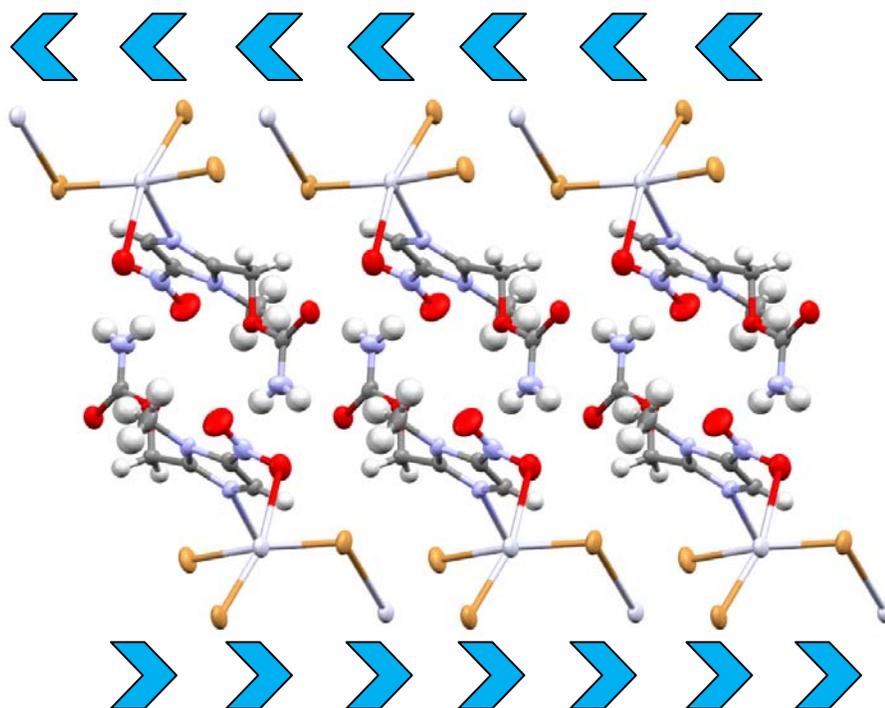


Figura 5.4.22: Direcciones del arreglo supramolecular

La vista a lo largo del eje c de la celda unidad muestra los extremos del arreglo. (figura 5.4.23) Del lado izquierdo se observa una figura con forma de cangrejo y otra simétrica pero en dirección opuesta, generada debido a los centros de inversión propios del sistema cristalino.

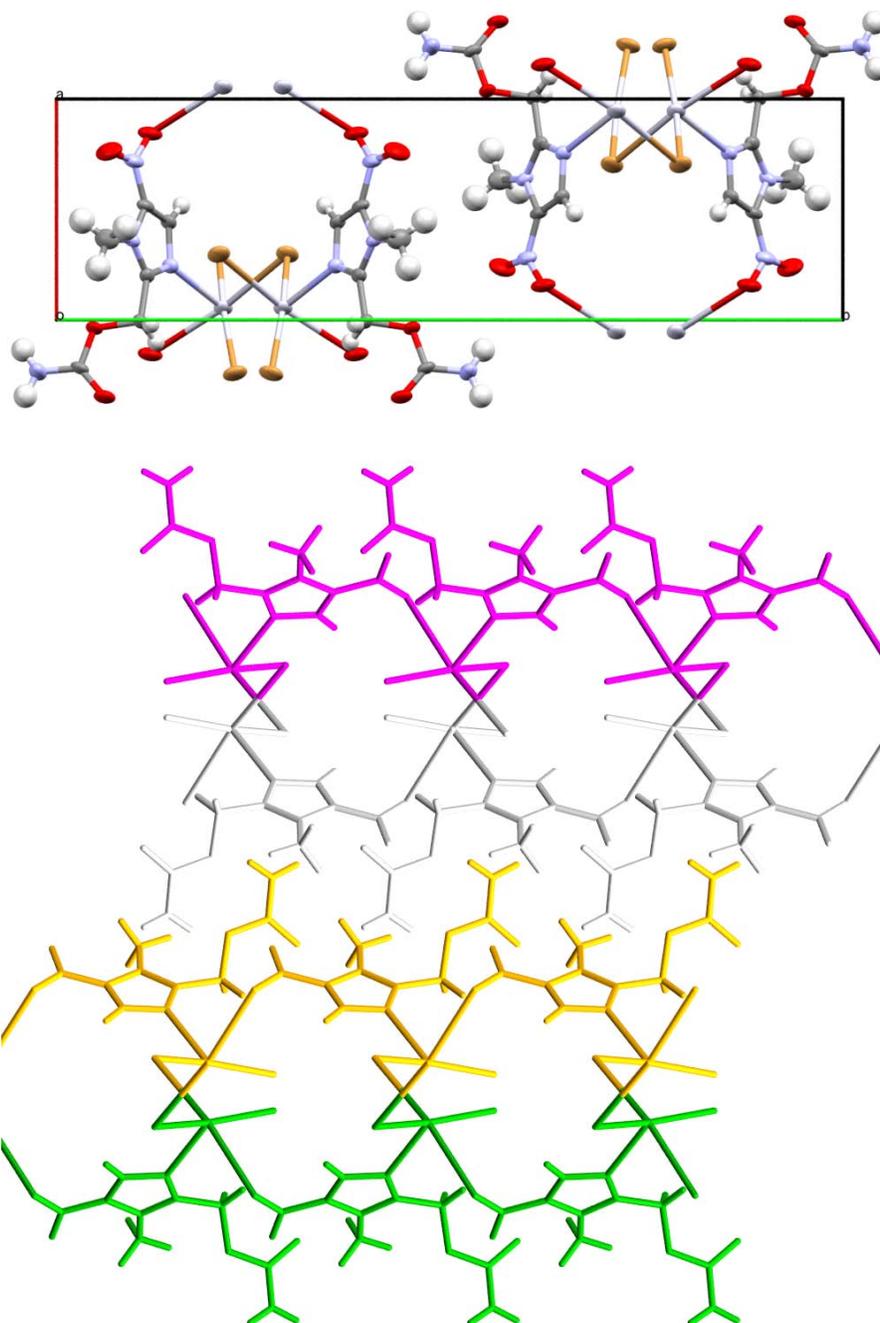


Figura 5.4.23: Vista a lo largo del eje c de la celda unidad y arreglo supramolecular.

El arreglo supramolecular se ve estabilizado por los puentes de hidrógeno formados entre los grupos carbamato (O9 y H10A, 2.156 Å, 168.4°). Intermolecularmente los grupos nitro (O13-H7A) forman interacciones de fuerza media (2.55 Å, 155.29°) con los protones del C7.

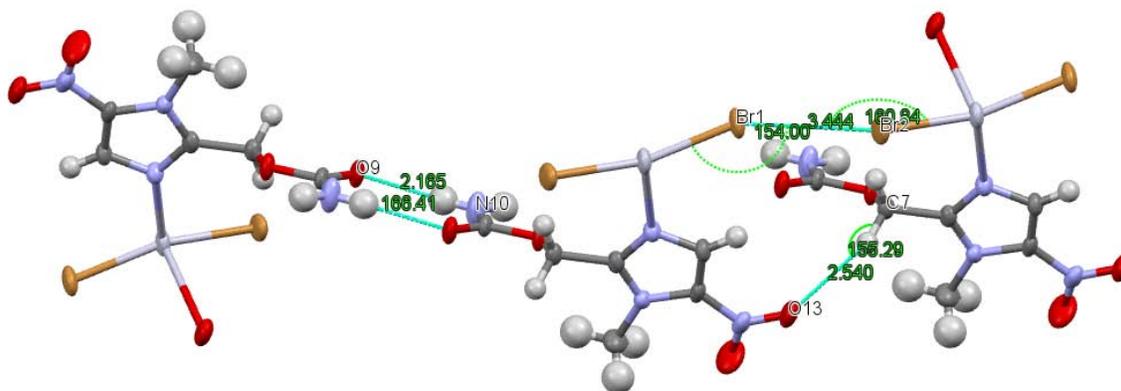


Figura 5.4.24: Interacciones que estabilizan el arreglo supramolecular.

ANÁLISIS ELEMENTAL

Tabla 5.4.9: Análisis elemental del compuesto de mercurio

Compuesto	$[Hg_2(ron)(\mu-Br)_4(\mu-ron)]_n$		
Elementos	%C	%H	%N
Calculado	12.86	1.44	10.00
Experimental	12.60	0.855	9.79

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

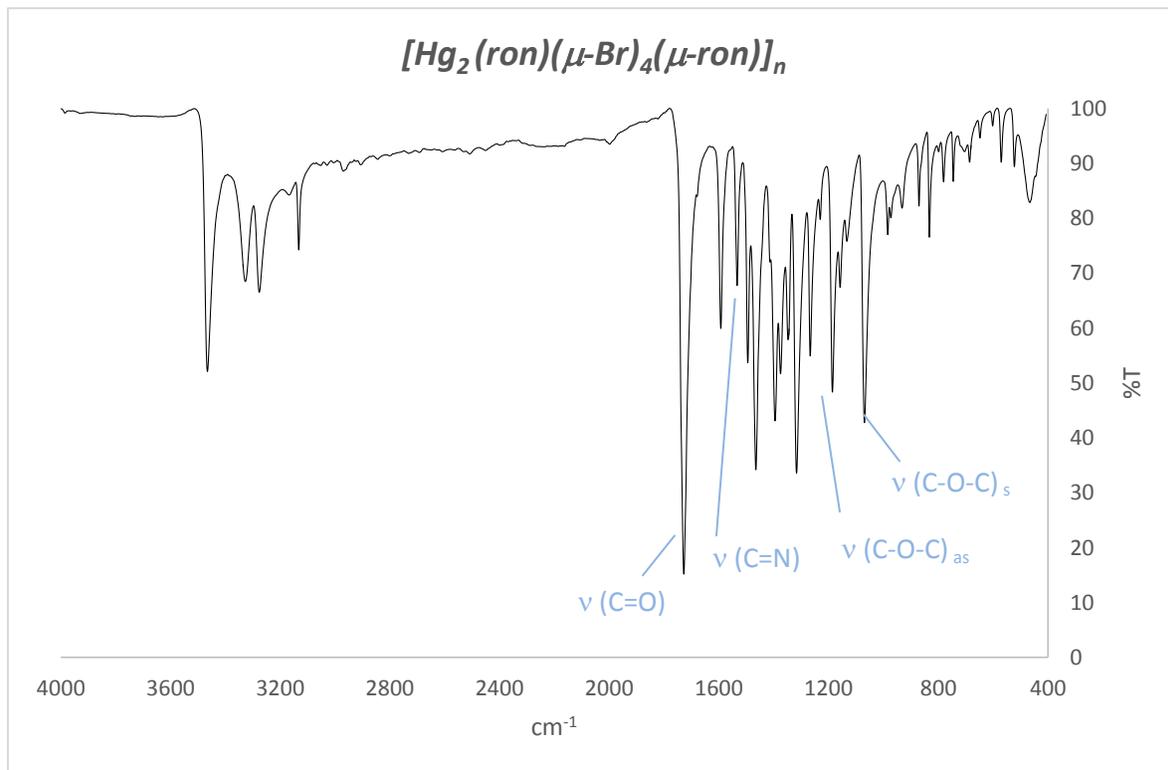


Figura 5.4.25: Espectro de infrarrojo del compuesto polimérico de mercurio.

Tabla 5.4.10: Vibraciones seleccionadas del compuesto polimérico de mercurio.

	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{as}$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_s$	$\nu(\text{N}-\text{C}-\text{N})$
Ronidazol	1702	1623	1182	1095	1414
$[\text{Hg}_2(\text{ron})_2(\mu\text{-Br})_4(\mu\text{-ron})]_n$	1727	1532	1184	1067	1414

Para este compuesto, la $\nu(\text{NO})_{as}$ y la $\nu(\text{C}=\text{N})$, que en los otros compuestos se encontraron aproximadamente en 1517 y 1560 cm^{-1} , se desplazaron a 1464 y 1532 cm^{-1} es decir, a menor energía. Estos desplazamientos se deben a las que tanto el N3 como el oxígeno del grupo nitro se encuentran coordinados a átomos de mercurio.

5.5 REFERENCIAS

- 1: De Bondt H., Blaton N., Peeters O., De Ranter, C., *Structure of ronidazole*. International Union of Crystallography (IUCr), **1991**
- 2: Lever A., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- 3: Batsanov S., *Inorg. Mat.*, 37(9), **2001**, 871–885.
- 4: López P., Tesis de Licenciatura, Universidad Politécnica de Cartagena, **2013**.
- 5: Gupta S., Maheshw M., *Chem Sci Trans.*, **2013**, 2(3), 927-935
- 6 Petriček S., *Croat. Chem. Acta*, **2011**, 84 (4), 515–520.
- 7: Rodríguez R., *Complejos Metálicos con Tiosemicarbazonas derivadas de la 2-piridiniformamida*, Universidad de Santiago de Compostela, **2007**.
- 8: Yoe F., Síntesis y caracterización estructural y espectroscópica de nuevos compuestos polinucleares del bencimidazol con los iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} , Tesis de Maestría, FQ-UNAM, **2009**
- 9: Castro R., Química de coordinación de compuestos de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) y Hg(II) con tinidazol, derivado de nitroimidazol con actividad biológica, Tesis de Licenciatura, FQ-UNAM, **2014**.
- 10: Galván N., Nuevos compuestos de coordinación del metronidazol y el 2-metil-4(5)-nitroimidazol con sales metálicas de Cu(II), Co(II) y Zn(II) Tesis de licenciatura, FQ-UNAM, **2001**
- 11: Yang L., Powell D., Houser R., *Dalton Trans.*, **2007**, 955
- 12: Carballo R., Castiñeiras A., Covelo B., García-Martínez E., Niclós J., Vázquez-López E., *Polyhedron*, **2004**, 23, 1505.

CONCLUSIONES

El ronidazol puede coordinarse de manera monodentada vía el N3 imidazólico, así como bidentada (ya sea por el oxígeno carbonílico (C=O) como por el oxígeno sp^3 del grupo carbamato (C-O-CO)).

La versatilidad de coordinación del ligante permitió obtener compuestos tetraédricos coordinados vía el nitrógeno imidazólico, pentacoordinados de geometría bipirámide trigonal con un ligante monodentado y otro bidentado así como pirámide de base cuadrada y octaédricos ya sea con ambos ligantes monodentados o ambos bidentados. En cuanto a la nuclearidad, se presentaron compuestos mononucleares, dinucleares y un polimérico.

La estabilización de las estructuras cristalinas se vio favorecida por interacciones tipo puentes de hidrógeno intermoleculares, así como por interacciones oxígeno- π y halógeno- π . Los puentes de hidrógeno que forman los grupos carbamato estabilizaron al ligante plano en los compuestos con geometría de bipirámide trigonal.

En los compuestos que presentan un ligante coordinado de forma bidentada, el tamaño del anillo quelato formado depende del oxígeno coordinado al átomo metálico. En los compuestos que presentaron anillos quelato de 5 miembros el oxígeno coordinado es el sp^3 del grupo carbamato, mientras que en los compuestos con anillo quelato de 7 miembros el oxígeno coordinado es el sp^2 del mismo grupo.

En los compuestos con geometría de bipirámide trigonal, a medida que el átomo metálico aumenta su número atómico el eje axial presenta una mayor distorsión y el ángulo de mordida del ligante disminuye.

En los compuestos obtenidos, se encuentran coordinadas al átomo metálico tanto una como dos moléculas de ronidazol lo cual depende principalmente del tiempo de reacción. A menor tiempo se obtuvieron compuestos con dos moléculas de ronidazol coordinadas, mientras que a 24 horas se coordina un ligante y se obtuvieron los dos únicos compuestos dinucleares.

Los compuestos cristalinos pertenecieron al sistema monoclinico, sin embargo no todos presentaron el mismo arreglo supramolecular, ya que estos fueron muy variados: láminas, escaleras, canales, mariposas y cadenas. Los grupos carbamato formaron interacciones intermoleculares de suma importancia para la estabilización de los arreglos cristalinos.

En los compuestos obtenidos a partir de los halogenuros de los metales, los halógenos se encuentran coordinados. En el compuesto obtenido con nitrato como anión, este último permaneció como contraion fuera de la esfera de coordinación dejando libre un sitio para la coordinación de ambos ligantes de forma bidentada.

El ronidazol es una molécula plana y se observó que en los compuestos de coordinación se modificó dicha planaridad debido a la coordinación con el metal y a las interacciones intermoleculares.

ANEXOS

C₆H₁₂Co_{0.50}N₅O₉

<i>SHELX</i>	
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₆H₁₂Co_{0.50}N₅O₉</u>
<i>M_r</i>	<u>327.67</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, <i>P2₁/n</i></u>
Temperature (K)	<u>293</u>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<u>7.4267 (3), 13.0137 (5), 13.4912 (6)</u>
β (°)	<u>97.267 (1)</u>
<i>V</i> (Å ³)	<u>1293.44 (9)</u>
<i>Z</i>	<u>4</u>
Radiation type	<u>Mo Kα</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>0.76</u>
Crystal size (mm)	<u>0.55 × 0.18 × 0.16</u>
Data collection	
Diffractometer	<u>Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01</u>
Absorption correction	<u>Analytical (Sheldrick, 2000)</u>
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	<u>0.409, 0.745</u>
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	<u>12812, 2943, 2535</u>
<i>R_{int}</i>	<u>0.029</u>
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.649
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	<u>0.045, 0.131, 1.04</u>
No. of reflections	<u>2943</u>

No. of parameters	<u>241</u>
No. of restraints	<u>151</u>
H-atom treatment	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	<u>0.96, -0.26</u>

Computer programs: *APEX2* v2012.10.0(Bruker, 2012), *SAINT* V8.27B (Bruker, 2012), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014/1), *SHELXTL* V 6.12 (Sheldrick, 2000).

Geometría de los puentes de hidrógeno

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O2—H2AA...O3	0.87	2.29	2.789 (14)	116.2
N9—H9A...O4 ⁱ	0.86	2.17	3.009 (8)	166.7
N9—H9A...O4B ⁱ	0.86	2.10	2.957 (8)	177.9
N9—H9B...O5 ⁱⁱ	0.86	2.23	3.030 (7)	154.9
N9—H9B...O5B ⁱⁱ	0.86	2.07	2.906 (7)	164.6
C4—H4A...O7 ⁱⁱⁱ	0.93	2.60	3.516 (3)	169.7
C14—H14B...O12 ^{iv}	0.96	2.59	3.427 (4)	146.0
C14—H14C...O12 ^v	0.96	2.45	3.265 (3)	142.6
C6—H6B...O3	0.97	2.65	3.199 (9)	116.6
C6—H6B...O3B	0.97	2.56	3.323 (7)	135.8
O1—H1A...O2	0.78 (2)	1.94 (2)	2.710 (6)	168 (4)
O1—H1A...O2B	0.78 (2)	1.85 (3)	2.609 (17)	163 (4)
O1—H1B...O3 ^{vi}	0.78 (2)	2.63 (3)	3.364 (11)	158 (3)
O1—H1B...O5 ^{vi}	0.78 (2)	2.12 (3)	2.800 (7)	145 (3)
O1—H1B...O3B ^{vi}	0.78 (2)	1.98 (2)	2.751 (7)	172 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+2, -y, -z+1$; (ii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $-x+3, -y, -z$; (v) $x-1, y, z$; (vi) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

N5—O5	1.237 (6)	O10—C8	1.226 (3)
N5—O4	1.246 (7)	O1—H1A	0.78 (2)
N5—O3	1.250 (6)	O1—H1B	0.78 (2)
N5B—O5B	1.232 (6)	N3—C2	1.327 (3)
N5B—O4B	1.249 (6)	N3—C4	1.354 (3)
N5B—O3B	1.254 (6)	N1—C2	1.351 (3)
O2—H2AA	0.8706	N1—C5	1.376 (3)
O2—H2AB	0.8696	N1—C14	1.469 (3)
O2B—H2BA	0.8664	N9—C8	1.312 (3)
O2B—H2BB	0.8680	N9—H9A	0.8600
Co—O1	2.062 (2)	N9—H9B	0.8600
Co—O1 ⁱ	2.062 (2)	N11—C5	1.423 (3)
Co—N3	2.0981 (18)	C2—C6	1.493 (3)
Co—N3 ⁱ	2.0981 (18)	C5—C4	1.356 (3)
Co—O10	2.1346 (17)	C4—H4A	0.9300
Co—O10 ⁱ	2.1346 (17)	C14—H14B	0.9600
O12—N11	1.223 (3)	C14—H14A	0.9600
O13—N11	1.222 (3)	C14—H14C	0.9600
O7—C8	1.350 (3)	C6—H6A	0.9700
O7—C6	1.435 (3)	C6—H6B	0.9700
O5—N5—O4	116.3 (8)	C2—N1—C14	125.97 (18)
O5—N5—O3	118.1 (7)	C5—N1—C14	128.95 (18)
O4—N5—O3	123.4 (8)	C8—N9—H9A	120.0
O5B—N5B—O4B	116.4 (8)	C8—N9—H9B	120.0
O5B—N5B—O3B	122.0 (7)	H9A—N9—H9B	120.0

O4B—N5B—O3B	120.2 (8)	O13—N11—O12	124.3 (2)
H2AA—O2—H2AB	107.7	O13—N11—C5	119.6 (2)
H2BA—O2B—H2BB	108.2	O12—N11—C5	116.1 (2)
O1—Co—O1 ⁱ	180.0	N3—C2—N1	111.50 (18)
O1—Co—N3	90.43 (8)	N3—C2—C6	123.69 (19)
O1 ⁱ —Co—N3	89.57 (8)	N1—C2—C6	124.81 (19)
O1—Co—N3 ⁱ	89.57 (8)	C4—C5—N1	108.46 (18)
O1 ⁱ —Co—N3 ⁱ	90.43 (8)	C4—C5—N11	125.8 (2)
N3—Co—N3 ⁱ	180.0	N1—C5—N11	125.64 (19)
O1—Co—O10	90.75 (9)	N3—C4—C5	108.14 (19)
O1 ⁱ —Co—O10	89.25 (9)	N3—C4—H4A	125.9
N3—Co—O10	92.48 (7)	C5—C4—H4A	125.9
N3 ⁱ —Co—O10	87.52 (7)	N1—C14—H14B	109.5
O1—Co—O10 ⁱ	89.25 (9)	N1—C14—H14A	109.5
O1 ⁱ —Co—O10 ⁱ	90.75 (9)	H14B—C14—H14A	109.5
N3—Co—O10 ⁱ	87.52 (7)	N1—C14—H14C	109.5
N3 ⁱ —Co—O10 ⁱ	92.48 (7)	H14B—C14—H14C	109.5
O10—Co—O10 ⁱ	180.0	H14A—C14—H14C	109.5
C8—O7—C6	116.28 (18)	O7—C6—C2	111.1 (2)
C8—O10—Co	130.86 (15)	O7—C6—H6A	109.4
Co—O1—H1A	124 (2)	C2—C6—H6A	109.4
Co—O1—H1B	123 (3)	O7—C6—H6B	109.4
H1A—O1—H1B	108 (3)	C2—C6—H6B	109.4
C2—N3—C4	106.93 (18)	H6A—C6—H6B	108.0
C2—N3—Co	127.25 (15)	O10—C8—N9	124.7 (2)
C4—N3—Co	125.81 (15)	O10—C8—O7	123.2 (2)
C2—N1—C5	104.96 (17)	N9—C8—O7	112.1 (2)

Symmetry code: (i) $-x+3, -y, -z+1$.

C₁₄H₁₂Cl₂CuN₈O₉

	<i>SHELX</i>
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₁₄H₁₂Cl₂CuN₈O₉</u>
<i>M_r</i>	<u>570.76</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, C2</u>
Temperature (K)	<u>298</u>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<u>19.571 (4), 6.8755 (15), 17.214 (4)</u>
β (°)	<u>102.927 (4)</u>
<i>V</i> (Å ³)	<u>2257.6 (8)</u>
<i>Z</i>	<u>4</u>
Radiation type	<u>Mo Kα</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>1.27</u>
Crystal size (mm)	<u>0.41 × 0.17 × 0.09</u>
Data collection	
Diffractometer	<u>Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01</u>
Absorption correction	<u>Analytical (Sheldrick, 2000)</u>
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	<u>0.515, 0.746</u>
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	<u>11504, 5161, 4589</u>
<i>R_{int}</i>	<u>0.041</u>

$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (\AA^{-1})	0.649
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	<u>0.036</u> , <u>0.098</u> , <u>1.06</u>
No. of reflections	<u>5161</u>
No. of parameters	<u>338</u>
No. of restraints	<u>39</u>
H-atom treatment	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement</u>
$\Delta\rho_{\max}$, $\Delta\rho_{\min}$ ($e \text{\AA}^{-3}$)	<u>0.57</u> , <u>-0.36</u>
Absolute structure	<u>Flack x determined using 1854 quotients $[(I+)-(I-)]/[(I+)+(I-)]$ (Parsons and Flack (2004), Acta Cryst. A60, s61).</u>
Absolute structure parameter	<u>0.066 (9)</u>

Computer programs: APEX2 v2012.10.0 (Bruker, 2012), SAINT V8.27B (Bruker, 2012), SHELXS97 (Sheldrick, 2008), SHELXL2014 (Sheldrick, 2014/1), SHELXTL V 6.12 (Sheldrick, 2000).

Geometría de los puentes de hidrógeno

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N10—H10A \cdots O29 ⁱ	0.86	2.11	2.884 (6)	149.7
N10—H10B \cdots Cl1	0.86	2.54	3.353 (5)	157.2
C6—H6A \cdots Cl1 ⁱⁱ	0.97	2.78	3.562 (6)	138.1
C34—H34C \cdots O9 ⁱⁱⁱ	0.96	2.49	3.422 (7)	164.6
C34—H34B \cdots O8B	0.96	2.65	3.35 (3)	130.2
C26—H26A \cdots O9 ⁱⁱⁱ	0.97	2.49	3.441 (6)	166.8
N30—H30A \cdots Cl2	0.79 (6)	2.64 (6)	3.324 (6)	145 (5)
N30—H30B \cdots O9 ^{iv}	0.63 (7)	2.42 (7)	3.015 (8)	158 (9)

Symmetry codes: (i) $x+1/2, y+1/2, z$; (ii) $x, y-1, z$; (iii) $x-1/2, y-1/2, z$; (iv) $x-1/2, y+1/2, z$.

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

Cu—N3	2.010 (4)	O33—N31	1.211 (7)
Cu—N23	2.016 (4)	O32—N31	1.192 (8)
Cu—Cl1	2.2440 (14)	N23—C22	1.345 (6)
Cu—Cl2	2.2464 (14)	N23—C24	1.369 (6)
O7—C8	1.365 (6)	N21—C22	1.330 (6)
O7—C6	1.434 (6)	N21—C25	1.386 (7)
O9—C8	1.211 (6)	N21—C34	1.486 (6)
O13—N11	1.221 (5)	N30—C28	1.321 (7)
O12—N11	1.237 (6)	N30—H30A	0.79 (6)
N3—C2	1.343 (6)	N30—H30B	0.63 (7)
N3—C4	1.355 (6)	N31—C25	1.437 (7)
N1—C2	1.341 (6)	C22—C26	1.498 (6)
N1—C5	1.392 (6)	C24—C25	1.356 (8)
N1—C14	1.474 (7)	C24—H24	0.9300
N10—C8	1.334 (7)	C34—H34A	0.9600
N10—H10A	0.8600	C34—H34C	0.9600
N10—H10B	0.8600	C34—H34B	0.9600
N11—C5	1.421 (6)	C26—H26B	0.9700
C2—C6	1.489 (7)	C26—H26A	0.9700
C4—C5	1.366 (7)	O8—C13	1.20 (3)
C4—H4	0.9300	O10—C13	1.36 (3)
C14—H14B	0.9600	O10—C16	1.58 (3)
C14—H14C	0.9600	C13—C15	1.70 (3)
C14—H14A	0.9600	C16—C17	1.17 (3)
C6—H6A	0.9700	O8B—C13B	1.21 (3)

C6—H6B	0.9700	O10B—C13B	1.37 (3)
O27—C28	1.368 (6)	O10B—C16B	1.59 (3)
O27—C26	1.447 (6)	C13B—C15B	1.70 (3)
O29—C28	1.224 (7)	C16B—C17B	1.16 (3)
N3—Cu—N23	92.31 (17)	C22—N23—Cu	126.3 (3)
N3—Cu—Cl1	153.33 (12)	C24—N23—Cu	127.8 (3)
N23—Cu—Cl1	93.20 (12)	C22—N21—C25	105.8 (4)
N3—Cu—Cl2	91.50 (12)	C22—N21—C34	126.3 (4)
N23—Cu—Cl2	153.50 (11)	C25—N21—C34	127.9 (5)
Cl1—Cu—Cl2	95.07 (6)	C28—N30—H30A	119 (4)
C8—O7—C6	116.7 (4)	C28—N30—H30B	116 (7)
C2—N3—C4	107.1 (4)	H30A—N30—H30B	125 (8)
C2—N3—Cu	126.7 (3)	O32—N31—O33	123.1 (5)
C4—N3—Cu	126.0 (3)	O32—N31—C25	120.7 (5)
C2—N1—C5	105.8 (4)	O33—N31—C25	116.2 (6)
C2—N1—C14	126.8 (4)	N21—C22—N23	111.9 (4)
C5—N1—C14	127.4 (4)	N21—C22—C26	126.0 (4)
C8—N10—H10A	120.0	N23—C22—C26	122.2 (4)
C8—N10—H10B	120.0	C25—C24—N23	108.3 (4)
H10A—N10—H10B	120.0	C25—C24—H24	125.8
O13—N11—O12	124.2 (4)	N23—C24—H24	125.8
O13—N11—C5	116.7 (4)	C24—C25—N21	108.0 (4)
O12—N11—C5	119.1 (4)	C24—C25—N31	127.5 (5)
N1—C2—N3	111.2 (4)	N21—C25—N31	124.4 (5)
N1—C2—C6	124.3 (4)	N21—C34—H34A	109.5
N3—C2—C6	124.5 (4)	N21—C34—H34C	109.5

N3—C4—C5	108.4 (4)	H34A—C34—H34C	109.5
N3—C4—H4	125.8	N21—C34—H34B	109.5
C5—C4—H4	125.8	H34A—C34—H34B	109.5
C4—C5—N1	107.6 (4)	H34C—C34—H34B	109.5
C4—C5—N11	127.2 (5)	O27—C26—C22	108.6 (4)
N1—C5—N11	125.1 (4)	O27—C26—H26B	110.0
N1—C14—H14B	109.5	C22—C26—H26B	110.0
N1—C14—H14C	109.5	O27—C26—H26A	110.0
H14B—C14—H14C	109.5	C22—C26—H26A	110.0
N1—C14—H14A	109.5	H26B—C26—H26A	108.4
H14B—C14—H14A	109.5	O29—C28—N30	126.4 (5)
H14C—C14—H14A	109.5	O29—C28—O27	122.0 (5)
O7—C6—C2	108.0 (4)	N30—C28—O27	111.6 (5)
O7—C6—H6A	110.1	C13—O10—C16	115.7 (17)
C2—C6—H6A	110.1	O8—C13—O10	119 (2)
O7—C6—H6B	110.1	O8—C13—C15	114.2 (17)
C2—C6—H6B	110.1	O10—C13—C15	126.6 (18)
H6A—C6—H6B	108.4	C17—C16—O10	96 (2)
O9—C8—N10	126.1 (5)	C13B—O10B—C16B	114.0 (16)
O9—C8—O7	123.8 (5)	O8B—C13B—O10B	117 (2)
N10—C8—O7	110.1 (5)	O8B—C13B—C15B	113.4 (18)
C28—O27—C26	115.2 (4)	O10B—C13B—C15B	125.0 (18)
C22—N23—C24	106.0 (4)	C17B—C16B—O10B	96 (2)
C5—N1—C2—N3	0.2 (5)	C34—N21—C22—C26	-1.3 (8)
C14—N1—C2—N3	-177.6 (5)	C24—N23—C22—N21	0.4 (5)
C5—N1—C2—C6	178.9 (5)	Cu—N23—C22—N21	179.1 (3)

C14—N1—C2—C6	1.1 (8)	C24—N23—C22—C26	-178.1 (4)
C4—N3—C2—N1	-0.6 (5)	Cu—N23—C22—C26	0.5 (6)
Cu—N3—C2—N1	-174.5 (3)	C22—N23—C24—C25	1.0 (6)
C4—N3—C2—C6	-179.3 (5)	Cu—N23—C24—C25	-177.7 (4)
Cu—N3—C2—C6	6.8 (7)	N23—C24—C25—N21	-1.9 (6)
C2—N3—C4—C5	0.8 (5)	N23—C24—C25—N31	177.4 (5)
Cu—N3—C4—C5	174.8 (3)	C22—N21—C25—C24	2.1 (6)
N3—C4—C5—N1	-0.7 (5)	C34—N21—C25—C24	-179.7 (5)
N3—C4—C5—N11	-178.1 (5)	C22—N21—C25—N31	-177.2 (5)
C2—N1—C5—C4	0.3 (5)	C34—N21—C25—N31	1.0 (9)
C14—N1—C5—C4	178.1 (5)	O32—N31—C25—C24	-176.5 (6)
C2—N1—C5—N11	177.7 (5)	O33—N31—C25—C24	2.7 (9)
C14—N1—C5—N11	-4.5 (8)	O32—N31—C25—N21	2.7 (9)
O13—N11—C5—C4	-12.1 (8)	O33—N31—C25—N21	-178.1 (6)
O12—N11—C5—C4	167.6 (5)	C28—O27—C26—C22	-78.8 (5)
O13—N11—C5—N1	171.0 (5)	N21—C22—C26—O27	148.8 (4)
O12—N11—C5—N1	-9.2 (7)	N23—C22—C26—O27	-32.9 (6)
C8—O7—C6—C2	-117.3 (5)	C26—O27—C28—O29	-3.0 (7)
N1—C2—C6—O7	149.9 (4)	C26—O27—C28—N30	177.6 (4)
N3—C2—C6—O7	-31.6 (7)	C16—O10—C13—O8	-30 (7)
C6—O7—C8—O9	0.9 (7)	C16—O10—C13—C15	149 (5)
C6—O7—C8—N10	-179.4 (5)	C13—O10—C16—C17	-161 (4)
C25—N21—C22—N23	-1.5 (5)	C16B—O10B—C13B—O8B	-1 (7)
C34—N21—C22—N23	-179.8 (4)	C16B—O10B—C13B— C15B	153 (5)
C25—N21—C22—C26	176.9 (5)	C13B—O10B—C16B— C17B	-180 (5)

C₁₂H₁₆Cl₂N₈O₈Zn

<i>SHELX</i>	
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₁₂H₁₆Cl₂N₈O₈Zn</u>
<i>M_r</i>	<u>536.60</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, <i>P2₁/n</i></u>
Temperature (K)	<u>150</u>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<u>12.1715 (3), 14.3364 (3), 12.2537 (3)</u>
β (°)	<u>111.601 (3)</u>
<i>V</i> (Å ³)	<u>1988.05 (9)</u>
<i>Z</i>	<u>4</u>
Radiation type	<u>Cu Kα</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>4.76</u>
Crystal size (mm)	× ×
Data collection	
Diffractometer	<u>?</u>
Absorption correction	<u><i>CrysAlis PRO</i>, Agilent Technologies, Version 1.171.35.19 (release 27-10-2011 <i>CrysAlis171 .NET</i>) (compiled Oct 27 2011,15:02:11) Analytical numeric absorption correction using a multifaceted crystal model based on expressions derived by R.C. Clark & J.S. (Clark, R. C. & Reid, J. S. (1995). <i>Acta Cryst.</i> A51, 887-897)</u>
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	<u>0.181, 0.334</u>
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> ≥ <u>2σ(<i>I</i>)</u>] reflections	<u>7629, 3628, 3224</u>
<i>R_{int}</i>	<u>0.028</u>
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.602
Refinement	

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)],$ $wR(F^2), S$	<u>0.033</u> , <u>0.089</u> , <u>1.08</u>
No. of reflections	<u>3628</u>
No. of parameters	<u>294</u>
No. of restraints	<u>4</u>
H-atom treatment	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e \AA^{-3})	<u>0.39</u> , <u>-0.55</u>

Computer programs: *CrysAlis PRO*, Agilent Technologies, Version 1.171.35.19 (release 27-10-2011 CrysAlis171 .NET) (compiled Oct 27 2011,15:02:11), *SHELXL2013* (Sheldrick, 2013).

Geometría de los puentes de hidrógeno

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C4—H4 \cdots O13 ⁱ	0.95	2.46	3.397 (3)	169.8
C6—H6A \cdots Cl1 ⁱⁱ	0.99	2.90	3.793 (3)	150.2
C6—H6B \cdots O33 ⁱⁱⁱ	0.99	2.60	3.446 (3)	143.4
C14—H14A \cdots Cl2 ^{iv}	0.98	2.69	3.525 (2)	143.2
C14—H14B \cdots Cl1 ⁱⁱ	0.98	2.75	3.473 (2)	131.2
C26—H26A \cdots O9 ^v	0.99	2.45	3.344 (3)	150.3
C26—H26B \cdots Cl2	0.99	2.67	3.536 (2)	146.2
C34—H34B \cdots O12 ⁱ	0.98	2.56	3.246 (3)	127.3
C34—H34B \cdots O33 ^{vi}	0.98	2.63	3.322 (3)	127.6
C34—H34C \cdots O9 ^v	0.98	2.63	3.573 (3)	160.9
N10—H10A \cdots O29 ^{vii}	0.896 (18)	2.044 (19)	2.927 (3)	168 (3)
N10—H10B \cdots Cl1	0.910 (18)	2.58 (2)	3.440 (2)	158 (3)
N30—H30A \cdots O9 ^{viii}	0.909 (18)	2.084 (19)	2.984 (3)	170 (3)
N30—H30B \cdots Cl2 ^{iv}	0.899 (18)	2.71 (2)	3.563 (3)	159 (3)
C4—H4 \cdots O13 ⁱ	0.95	2.46	3.397 (3)	169.8

C6—H6A...C11 ⁱⁱ	0.99	2.90	3.793 (3)	150.2
C6—H6B...O33 ⁱⁱⁱ	0.99	2.60	3.446 (3)	143.4
C14—H14A...C12 ^{iv}	0.98	2.69	3.525 (2)	143.2
C14—H14B...C11 ⁱⁱ	0.98	2.75	3.473 (2)	131.2
C26—H26A...O9 ^v	0.99	2.45	3.344 (3)	150.3
C26—H26B...C12	0.99	2.67	3.536 (2)	146.2
C34—H34B...O12 ⁱ	0.98	2.56	3.246 (3)	127.3
C34—H34B...O33 ^{vi}	0.98	2.63	3.322 (3)	127.6
C34—H34C...O9 ^v	0.98	2.63	3.573 (3)	160.9
N10—H10A...O29 ^{vii}	0.896 (18)	2.044 (19)	2.927 (3)	168 (3)
N10—H10B...C11	0.910 (18)	2.58 (2)	3.440 (2)	158 (3)
N30—H30A...O9 ^{viii}	0.909 (18)	2.084 (19)	2.984 (3)	170 (3)
N30—H30B...C12 ^{iv}	0.899 (18)	2.71 (2)	3.563 (3)	159 (3)

Symmetry codes: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (v) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x, -y, -z+1$; (vii) $x+1, y, z$; (viii) $x-1, y, z$.

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

C2—N1	1.334 (3)	C25—N21	1.373 (3)
C2—N3	1.336 (3)	C25—N31	1.426 (3)
C2—C6	1.492 (3)	C26—O27	1.444 (3)
C4—C5	1.356 (4)	C26—H26A	0.9900
C4—N3	1.370 (3)	C26—H26B	0.9900
C4—H4	0.9500	C28—O29	1.218 (3)
C5—N1	1.379 (3)	C28—N30	1.342 (4)
C5—N11	1.429 (3)	C28—O27	1.352 (3)
C6—O7	1.423 (3)	C34—N21	1.475 (3)

C6—H6A	0.9900	C34—H34A	0.9800
C6—H6B	0.9900	C34—H34B	0.9800
C8—O9	1.218 (3)	C34—H34C	0.9800
C8—N10	1.329 (3)	O12—N11	1.228 (3)
C8—O7	1.356 (3)	O13—N11	1.224 (3)
C14—N1	1.473 (3)	O32—N31	1.223 (3)
C14—H14A	0.9800	O33—N31	1.225 (3)
C14—H14B	0.9800	Zn1—N3	2.037 (2)
C14—H14C	0.9800	Zn1—N23	2.0652 (18)
C22—N23	1.343 (3)	Zn1—Cl2	2.2322 (7)
C22—N21	1.347 (3)	Zn1—Cl1	2.2390 (7)
C22—C26	1.500 (4)	N10—H10A	0.896 (18)
C24—C25	1.354 (3)	N10—H10B	0.910 (18)
C24—N23	1.356 (3)	N30—H30A	0.909 (18)
C24—H24	0.9500	N30—H30B	0.899 (18)
N1—C2—N3	111.9 (2)	O29—C28—O27	123.1 (2)
N1—C2—C6	122.3 (2)	N30—C28—O27	111.5 (2)
N3—C2—C6	125.8 (2)	N21—C34—H34A	109.5
C5—C4—N3	107.9 (2)	N21—C34—H34B	109.5
C5—C4—H4	126.0	H34A—C34—H34B	109.5
N3—C4—H4	126.0	N21—C34—H34C	109.5
C4—C5—N1	108.4 (2)	H34A—C34—H34C	109.5
C4—C5—N11	127.3 (2)	H34B—C34—H34C	109.5
N1—C5—N11	123.6 (2)	C8—O7—C6	115.23 (18)
O7—C6—C2	106.07 (19)	C28—O27—C26	115.95 (19)
O7—C6—H6A	110.5	N3—Zn1—N23	100.63 (8)
C2—C6—H6A	110.5	N3—Zn1—Cl2	113.54 (6)

O7—C6—H6B	110.5	N23—Zn1—Cl2	106.26 (6)
C2—C6—H6B	110.5	N3—Zn1—Cl1	117.56 (6)
H6A—C6—H6B	108.7	N23—Zn1—Cl1	102.46 (6)
O9—C8—N10	126.6 (2)	Cl2—Zn1—Cl1	113.98 (3)
O9—C8—O7	122.2 (2)	C2—N1—C5	105.54 (19)
N10—C8—O7	111.2 (2)	C2—N1—C14	124.73 (19)
N1—C14—H14A	109.5	C5—N1—C14	128.83 (19)
N1—C14—H14B	109.5	C2—N3—C4	106.20 (19)
H14A—C14—H14B	109.5	C2—N3—Zn1	127.64 (17)
N1—C14—H14C	109.5	C4—N3—Zn1	124.75 (15)
H14A—C14—H14C	109.5	C8—N10—H10A	117 (2)
H14B—C14—H14C	109.5	C8—N10—H10B	120 (2)
N23—C22—N21	110.5 (2)	H10A—N10—H10B	121 (3)
N23—C22—C26	123.8 (2)	O13—N11—O12	124.3 (2)
N21—C22—C26	125.7 (2)	O13—N11—C5	117.2 (2)
C25—C24—N23	108.2 (2)	O12—N11—C5	118.5 (2)
C25—C24—H24	125.9	C22—N21—C25	105.92 (19)
N23—C24—H24	125.9	C22—N21—C34	126.2 (2)
C24—C25—N21	108.4 (2)	C25—N21—C34	127.8 (2)
C24—C25—N31	126.4 (2)	C22—N23—C24	106.93 (19)
N21—C25—N31	125.2 (2)	C22—N23—Zn1	130.06 (17)
O27—C26—C22	111.3 (2)	C24—N23—Zn1	121.30 (16)
O27—C26—H26A	109.4	C28—N30—H30A	115 (2)
C22—C26—H26A	109.4	C28—N30—H30B	120 (2)
O27—C26—H26B	109.4	H30A—N30—H30B	124 (3)
C22—C26—H26B	109.4	O32—N31—O33	123.8 (2)
H26A—C26—H26B	108.0	O32—N31—C25	116.1 (2)
O29—C28—N30	125.3 (2)	O33—N31—C25	120.1 (2)

N3—C4—C5—N1	0.4 (3)	C6—C2—N3—Zn1	12.8 (3)
N3—C4—C5—N11	170.5 (2)	C5—C4—N3—C2	-0.3 (3)
N1—C2—C6—O7	-158.1 (2)	C5—C4—N3—Zn1	166.97 (16)
N3—C2—C6—O7	22.5 (3)	C4—C5—N11—O13	20.8 (4)
N23—C24—C25—N21	-0.1 (3)	N1—C5—N11—O13	-170.5 (2)
N23—C24—C25—N31	177.6 (2)	C4—C5—N11—O12	-157.7 (2)
N23—C22—C26—O27	72.9 (3)	N1—C5—N11—O12	10.9 (3)
N21—C22—C26—O27	-104.6 (3)	N23—C22—N21—C25	-1.4 (3)
O9—C8—O7—C6	-4.3 (3)	C26—C22—N21—C25	176.4 (2)
N10—C8—O7—C6	176.3 (2)	N23—C22—N21—C34	175.7 (2)
C2—C6—O7—C8	177.40 (19)	C26—C22—N21—C34	-6.5 (4)
O29—C28—O27—C26	-4.0 (4)	C24—C25—N21—C22	0.9 (3)
N30—C28—O27—C26	177.3 (2)	N31—C25—N21—C22	-176.8 (2)
C22—C26—O27—C28	82.8 (3)	C24—C25—N21—C34	-176.1 (2)
N3—C2—N1—C5	0.1 (3)	N31—C25—N21—C34	6.1 (4)
C6—C2—N1—C5	-179.3 (2)	N21—C22—N23—C24	1.3 (3)
N3—C2—N1—C14	170.1 (2)	C26—C22—N23—C24	-176.5 (2)
C6—C2—N1—C14	-9.4 (3)	N21—C22—N23—Zn1	-163.57 (16)
C4—C5—N1—C2	-0.3 (3)	C26—C22—N23—Zn1	18.6 (3)
N11—C5—N1—C2	-170.8 (2)	C25—C24—N23—C22	-0.7 (3)
C4—C5—N1—C14	-169.7 (2)	C25—C24—N23—Zn1	165.80 (16)
N11—C5—N1—C14	19.8 (4)	C24—C25—N31—O32	-6.8 (4)
N1—C2—N3—C4	0.1 (3)	N21—C25—N31—O32	170.6 (2)
C6—C2—N3—C4	179.6 (2)	C24—C25—N31—O33	173.6 (2)
N1—C2—N3—Zn1	-166.70 (15)	N21—C25—N31—O33	-9.0 (4)

C₁₂H₁₆Br₂N₈O₈Zn

<i>SHELX</i>	
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₁₂H₁₆Br₂N₈O₈Zn</u>
<i>M_r</i>	<u>625.52</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, <i>P2₁/n</i></u>
Temperature (K)	<u>123</u>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<u>12.4060 (9), 14.5982 (9), 12.4917 (8)</u>
β (°)	<u>111.893 (6)</u>
<i>V</i> (Å ³)	<u>2099.2 (3)</u>
<i>Z</i>	<u>4</u>
Radiation type	<u>Mo Kα</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>5.04</u>
Crystal size (mm)	<u>0.48 × 0.33 × 0.22</u>
Data collection	
Diffractometer	<u>?</u>
Absorption correction	–
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	<u>19548, 5258, 3436</u>
<i>R</i> _{int}	<u>0.074</u>
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.696
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	<u>0.044, 0.103, 1.03</u>
No. of reflections	<u>5258</u>
No. of parameters	<u>294</u>

H-atom treatment	<u>H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	<u>1.02, -1.18</u>

Computer programs: Bruker *APEX2*, Bruker *SAINT*, *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), Bruker *SHELXTL*.

Geometría de los puentes de hidrógeno

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C4—H4 \cdots O13 ⁱ	0.95	2.54	3.476 (5)	167.8
C6—H6A \cdots Br1 ⁱⁱ	0.99	3.08	3.986 (4)	152.0
C6—H6B \cdots O32 ⁱⁱⁱ	0.99	2.66	3.502 (6)	143.3
C14—H14B \cdots Br2 ^{iv}	0.98	2.79	3.634 (4)	144.7
C14—H14C \cdots Br1 ⁱⁱ	0.98	2.89	3.590 (4)	128.8
C24—H24 \cdots Br1	0.95	3.01	3.489 (4)	112.4
C26—H26A \cdots O9 ^v	0.99	2.59	3.495 (5)	151.8
C26—H26B \cdots Br2	0.99	2.79	3.666 (4)	148.5
C34—H34A \cdots O9 ^v	0.98	2.63	3.579 (6)	163.2
C34—H34B \cdots O12 ⁱ	0.98	2.61	3.292 (5)	126.4
C34—H34B \cdots O32 ^{vi}	0.98	2.62	3.335 (5)	130.1
N10—H10A \cdots O29 ^{vii}	0.87 (5)	2.11 (5)	2.974 (5)	171 (4)
N10—H10B \cdots Br1	0.86 (5)	2.80 (5)	3.631 (4)	163 (4)
N30—H30A \cdots O9 ^{viii}	0.93 (5)	2.12 (5)	3.031 (5)	165 (4)
N30—H30B \cdots Br2 ^{iv}	0.86 (5)	2.84 (5)	3.664 (5)	160 (4)
C4—H4 \cdots O13 ⁱ	0.95	2.54	3.476 (5)	167.8
C6—H6A \cdots Br1 ⁱⁱ	0.99	3.08	3.986 (4)	152.0
C6—H6B \cdots O32 ⁱⁱⁱ	0.99	2.66	3.502 (6)	143.3
C14—H14B \cdots Br2 ^{iv}	0.98	2.79	3.634 (4)	144.7

C14—H14C…Br1 ⁱⁱ	0.98	2.89	3.590 (4)	128.8
C24—H24…Br1	0.95	3.01	3.489 (4)	112.4
C26—H26A…O9 ^v	0.99	2.59	3.495 (5)	151.8
C26—H26B…Br2	0.99	2.79	3.666 (4)	148.5
C34—H34A…O9 ^v	0.98	2.63	3.579 (6)	163.2
C34—H34B…O12 ⁱ	0.98	2.61	3.292 (5)	126.4
C34—H34B…O32 ^{vi}	0.98	2.62	3.335 (5)	130.1
N10—H10A…O29 ^{vii}	0.87 (5)	2.11 (5)	2.974 (5)	171 (4)
N10—H10B…Br1	0.86 (5)	2.80 (5)	3.631 (4)	163 (4)
N30—H30A…O9 ^{viii}	0.93 (5)	2.12 (5)	3.031 (5)	165 (4)
N30—H30B…Br2 ^{iv}	0.86 (5)	2.84 (5)	3.664 (5)	160 (4)
C4—H4…O13 ⁱ	0.95	2.54	3.476 (5)	167.8
C6—H6A…Br1 ⁱⁱ	0.99	3.08	3.986 (4)	152.0
C6—H6B…O32 ⁱⁱⁱ	0.99	2.66	3.502 (6)	143.3
C14—H14B…Br2 ^{iv}	0.98	2.79	3.634 (4)	144.7
C14—H14C…Br1 ⁱⁱ	0.98	2.89	3.590 (4)	128.8
C24—H24…Br1	0.95	3.01	3.489 (4)	112.4
C26—H26A…O9 ^v	0.99	2.59	3.495 (5)	151.8
C26—H26B…Br2	0.99	2.79	3.666 (4)	148.5
C34—H34A…O9 ^v	0.98	2.63	3.579 (6)	163.2
C34—H34B…O12 ⁱ	0.98	2.61	3.292 (5)	126.4
C34—H34B…O32 ^{vi}	0.98	2.62	3.335 (5)	130.1
N10—H10A…O29 ^{vii}	0.87 (5)	2.11 (5)	2.974 (5)	171 (4)
N10—H10B…Br1	0.86 (5)	2.80 (5)	3.631 (4)	163 (4)
N30—H30A…O9 ^{viii}	0.93 (5)	2.12 (5)	3.031 (5)	165 (4)
N30—H30B…Br2 ^{iv}	0.86 (5)	2.84 (5)	3.664 (5)	160 (4)

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (iv) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (v) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (vi) $-x+1, -y+1, -z$; (vii) $x-1, y, z$; (viii) $x+1, y, z$.

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

Zn—N3	2.037 (3)	N1—C14	1.473 (5)
Zn—N23	2.079 (3)	C2—N3	1.344 (5)
Zn—Br2	2.3581 (7)	C2—C6	1.486 (5)
Zn—Br1	2.3713 (6)	N3—C4	1.369 (5)
Zn—O7	2.984 (3)	C4—C5	1.359 (5)
O7—C8	1.354 (4)	C4—H4	0.9500
O7—C6	1.427 (5)	C6—H6A	0.9900
O9—C8	1.210 (5)	C6—H6B	0.9900
O12—N11	1.229 (4)	C14—H14A	0.9800
O13—N11	1.221 (4)	C14—H14B	0.9800
O27—C28	1.359 (5)	C14—H14C	0.9800
O27—C26	1.438 (5)	N21—C22	1.346 (5)
O29—C28	1.208 (5)	N21—C25	1.367 (5)
O32—N31	1.231 (5)	N21—C34	1.479 (5)
O33—N31	1.222 (5)	C22—N23	1.344 (5)
N10—C8	1.336 (5)	C22—C26	1.493 (6)
N10—H10A	0.87 (5)	N23—C24	1.361 (5)
N10—H10B	0.86 (5)	C24—C25	1.360 (5)
N11—C5	1.430 (5)	C24—H24	0.9500
N30—C28	1.331 (6)	C26—H26A	0.9900
N30—H30A	0.93 (5)	C26—H26B	0.9900
N30—H30B	0.86 (5)	C34—H34A	0.9800
N31—C25	1.429 (5)	C34—H34C	0.9800

N1—C2	1.339 (4)	C34—H34B	0.9800
N1—C5	1.383 (4)		
N3—Zn—N23	101.52 (12)	C2—C6—H6A	110.3
N3—Zn—Br2	113.01 (9)	O7—C6—H6B	110.3
N23—Zn—Br2	106.93 (9)	C2—C6—H6B	110.3
N3—Zn—Br1	116.86 (9)	H6A—C6—H6B	108.6
N23—Zn—Br1	102.71 (9)	O9—C8—N10	126.4 (4)
Br2—Zn—Br1	113.85 (3)	O9—C8—O7	123.3 (3)
N3—Zn—O7	63.38 (9)	N10—C8—O7	110.4 (3)
N23—Zn—O7	164.61 (10)	N1—C14—H14A	109.5
Br2—Zn—O7	83.12 (6)	N1—C14—H14B	109.5
Br1—Zn—O7	83.02 (6)	H14A—C14—H14B	109.5
C8—O7—C6	114.9 (3)	N1—C14—H14C	109.5
C8—O7—Zn	134.0 (2)	H14A—C14—H14C	109.5
C6—O7—Zn	100.43 (19)	H14B—C14—H14C	109.5
C28—O27—C26	116.6 (3)	C22—N21—C25	106.2 (3)
C8—N10—H10A	115 (3)	C22—N21—C34	125.7 (3)
C8—N10—H10B	117 (3)	C25—N21—C34	128.1 (3)
H10A—N10—H10B	125 (5)	N23—C22—N21	110.7 (3)
O13—N11—O12	124.5 (3)	N23—C22—C26	123.6 (3)
O13—N11—C5	117.0 (3)	N21—C22—C26	125.6 (3)
O12—N11—C5	118.5 (3)	C22—N23—C24	106.7 (3)
C28—N30—H30A	118 (3)	C22—N23—Zn	130.8 (3)
C28—N30—H30B	117 (3)	C24—N23—Zn	120.0 (2)
H30A—N30—H30B	125 (4)	C25—C24—N23	108.1 (3)
O33—N31—O32	124.2 (4)	C25—C24—H24	126.0

O33—N31—C25	116.5 (4)	N23—C24—H24	126.0
O32—N31—C25	119.3 (4)	C24—C25—N21	108.3 (3)
C2—N1—C5	105.8 (3)	C24—C25—N31	125.6 (4)
C2—N1—C14	124.6 (3)	N21—C25—N31	126.0 (3)
C5—N1—C14	128.5 (3)	O27—C26—C22	112.2 (3)
N1—C2—N3	111.5 (3)	O27—C26—H26A	109.2
N1—C2—C6	122.5 (3)	C22—C26—H26A	109.2
N3—C2—C6	125.9 (3)	O27—C26—H26B	109.2
C2—N3—C4	106.4 (3)	C22—C26—H26B	109.2
C2—N3—Zn	129.2 (2)	H26A—C26—H26B	107.9
C4—N3—Zn	123.4 (2)	O29—C28—N30	125.1 (4)
C5—C4—N3	108.1 (3)	O29—C28—O27	122.9 (4)
C5—C4—H4	125.9	N30—C28—O27	111.9 (4)
N3—C4—H4	125.9	N21—C34—H34A	109.5
C4—C5—N1	108.2 (3)	N21—C34—H34C	109.5
C4—C5—N11	127.3 (3)	H34A—C34—H34C	109.5
N1—C5—N11	123.9 (3)	N21—C34—H34B	109.5
O7—C6—C2	106.9 (3)	H34A—C34—H34B	109.5
O7—C6—H6A	110.3	H34C—C34—H34B	109.5

C₁₂H₁₆Br₂CdN₈O₈

<i>SHELX</i>	
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₁₂H₁₆Br₂CdN₈O₈</u>
<i>M_r</i>	<u>672.55</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, <i>P2₁/n</i></u>
Temperature (K)	<u>293</u>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<u>12.4941 (2), 14.6645 (2), 12.6856 (2)</u>
β (°)	<u>112.002 (1)</u>
<i>V</i> (Å ³)	<u>2154.98 (6)</u>
<i>Z</i>	<u>4</u>
Radiation type	<u>Mo Kα</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>4.78</u>
Crystal size (mm)	<u>0.34 × 0.24 × 0.17</u>
Data collection	
Diffractometer	<u>Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01</u>
Absorption correction	<u>Multi-scan (Sheldrick, 2008)</u>
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	<u>0.290, 0.486</u>
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	<u>13413, 4947, 3922</u>
<i>R_{int}</i>	<u>0.031</u>
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.650
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	<u>0.035, 0.088, 1.04</u>
No. of reflections	<u>4947</u>

No. of parameters	<u>282</u>
H-atom treatment	<u>H-atom parameters constrained</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ($e \text{ \AA}^{-3}$)	<u>1.10, -1.09</u>

Computer programs: *APEX2* v2012.10.0 (Bruker, 2012), *SAINT* V8.27B (Bruker, 2012), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014/1), *SHELXTL* V 6.12 (Sheldrick, 2000).

Geometría de los puentes de hidrógeno

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N30—H30A \cdots N10 ⁱ	0.86	2.15	2.980 (5)	160.8
N30—H30B \cdots N21	0.86	2.68	3.302 (4)	130.2
N10—H10A \cdots N30 ⁱⁱ	0.86	2.15	2.980 (5)	163.0
N10—H10B \cdots Br1	0.86	2.85	3.694 (3)	167.5
C34—H34B \cdots O32	0.96	2.36	2.843 (6)	110.9
C34—H34C \cdots O32 ⁱⁱⁱ	0.96	2.59	3.312 (6)	131.8
C34—H34C \cdots O12 ^{iv}	0.96	2.64	3.270 (5)	123.8
C26—H26B \cdots Br2	0.97	2.87	3.762 (4)	153.2
C14—H14A \cdots Br2 ^v	0.96	2.83	3.650 (4)	144.1
C14—H14B \cdots Br1 ^{vi}	0.96	2.98	3.542 (4)	118.7
C6—H6A \cdots Br1 ^{vi}	0.97	3.12	4.026 (4)	155.8

Symmetry codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$; (iii) $-x+2, -y, -z$; (iv) $-x+2, -y, -z+1$; (v) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $-x+1, -y, -z+1$.

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

Cd—N3	2.237 (3)	N21—C22	1.351 (5)
Cd—N23	2.286 (3)	N21—C25	1.365 (5)
Cd—Br2	2.5118 (5)	N21—C34	1.472 (5)
Cd—Br1	2.5301 (5)	N31—C25	1.425 (5)
Cd—O7	2.929 (2)	N30—C28	1.193 (5)
O27—C28	1.359 (5)	N3—C2	1.335 (4)
O27—C26	1.444 (5)	N3—C4	1.365 (5)
O29—C28	1.341 (5)	N1—C2	1.338 (4)
O32—N31	1.223 (5)	N1—C5	1.378 (4)
O33—N31	1.230 (5)	N1—C14	1.465 (5)
O13—N11	1.222 (4)	N11—C5	1.425 (5)
O12—N11	1.223 (4)	N10—C8	1.319 (5)
O7—C8	1.364 (4)	C22—C26	1.491 (5)
O7—C6	1.422 (4)	C25—C24	1.355 (5)
O9—C8	1.211 (5)	C2—C6	1.484 (5)
N23—C22	1.344 (5)	C5—C4	1.352 (5)
N23—C24	1.358 (5)		
N3—Cd—N23	97.03 (11)	C2—N1—C14	124.5 (3)
N3—Cd—Br2	116.50 (8)	C5—N1—C14	128.8 (3)
N23—Cd—Br2	104.09 (8)	O13—N11—O12	124.7 (3)
N3—Cd—Br1	117.04 (8)	O13—N11—C5	117.1 (3)
N23—Cd—Br1	101.30 (8)	O12—N11—C5	118.2 (3)
Br2—Cd—Br1	116.16 (2)	N23—C22—N21	110.7 (3)
N3—Cd—O7	61.92 (9)	N23—C22—C26	123.7 (3)
N23—Cd—O7	158.89 (9)	N21—C22—C26	125.6 (3)

Br2—Cd—O7	88.18 (6)	C24—C25—N21	108.3 (3)
Br1—Cd—O7	88.11 (5)	C24—C25—N31	126.0 (4)
C28—O27—C26	116.2 (3)	N21—C25—N31	125.7 (3)
C8—O7—C6	115.2 (3)	C25—C24—N23	108.6 (3)
C8—O7—Cd	131.0 (2)	O27—C26—C22	111.4 (3)
C6—O7—Cd	106.50 (19)	N30—C28—O29	125.3 (4)
C22—N23—C24	106.4 (3)	N30—C28—O27	123.3 (4)
C22—N23—Cd	129.9 (2)	O29—C28—O27	111.4 (4)
C24—N23—Cd	119.6 (2)	N3—C2—N1	111.6 (3)
C22—N21—C25	106.0 (3)	N3—C2—C6	125.5 (3)
C22—N21—C34	125.6 (3)	N1—C2—C6	122.9 (3)
C25—N21—C34	128.4 (3)	C4—C5—N1	108.4 (3)
O32—N31—O33	123.8 (4)	C4—C5—N11	127.3 (3)
O32—N31—C25	119.7 (4)	N1—C5—N11	123.7 (3)
O33—N31—C25	116.4 (4)	C5—C4—N3	108.1 (3)
C2—N3—C4	106.4 (3)	O7—C6—C2	107.2 (3)
C2—N3—Cd	126.7 (2)	O9—C8—N10	127.0 (4)
C4—N3—Cd	125.1 (2)	O9—C8—O7	122.1 (3)
C2—N1—C5	105.5 (3)	N10—C8—O7	110.9 (3)

C₁₂H₁₆Cl₂HgN₈O₈

<i>SHELX</i>	
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₁₂H₁₆Cl₂HgN₈O₈</u>
<i>M_r</i>	<u>671.82</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, <i>P2₁/n</i></u>
Temperature (K)	<u>123</u>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<u>12.3442 (7), 14.3665 (8), 12.5156 (8)</u>
β (°)	<u>112.298 (3)</u>
<i>V</i> (Å ³)	<u>2053.6 (2)</u>
<i>Z</i>	<u>4</u>
Radiation type	<u>Mo Kα</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>7.82</u>
Crystal size (mm)	<u>0.42 × 0.38 × 0.29</u>
Data collection	
Diffractometer	<u>Bruker Smart Apex CCD diffractometer 01-670-01</u>
Absorption correction	<u>Multi-scan (Sheldrick, 2008)</u>
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	<u>0.139, 0.212</u>
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	<u>13851, 4889, 4407</u>
<i>R_{int}</i>	<u>0.033</u>
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.658
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	<u>0.024, 0.059, 1.05</u>
No. of reflections	<u>4889</u>

No. of parameters	<u>282</u>
H-atom treatment	<u>H-atom parameters constrained</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	<u>0.79, -1.14</u>

Computer programs: *APEX2* v2012.10.0 (Bruker, 2012), *SAINT* V8.27B (Bruker, 2012), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2014/1), *SHELXTL* V 6.12 (Sheldrick, 2000).

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

Hg—N3	2.270 (3)	N1—C2	1.339 (4)
Hg—N23	2.344 (3)	N1—C5	1.372 (4)
Hg—Cl2	2.4028 (10)	N1—C14	1.473 (4)
Hg—Cl1	2.4150 (9)	N11—C5	1.431 (4)
O12—N11	1.234 (4)	N10—C8	1.328 (4)
O13—N11	1.219 (4)	N23—C22	1.333 (4)
O7—C8	1.360 (4)	N23—C24	1.355 (4)
O7—C6	1.432 (4)	N21—C22	1.350 (4)
O9—C8	1.212 (4)	N21—C25	1.370 (4)
O32—N31	1.228 (4)	N21—C34	1.466 (4)
O33—N31	1.222 (4)	N31—C25	1.428 (4)
O27—C28	1.358 (4)	N30—C28	1.329 (4)
O27—C26	1.455 (4)	C2—C6	1.492 (4)
O29—C28	1.219 (4)	C5—C4	1.360 (4)
N3—C2	1.334 (4)	C22—C26	1.500 (4)
N3—C4	1.369 (4)	C25—C24	1.361 (5)
N3—Hg—N23	94.25 (10)	O33—N31—C25	116.5 (3)
N3—Hg—Cl2	117.75 (7)	O32—N31—C25	119.5 (3)
N23—Hg—Cl2	103.41 (7)	N3—C2—N1	111.5 (3)

N3—Hg—Cl1	115.98 (7)	N3—C2—C6	126.2 (3)
N23—Hg—Cl1	102.47 (7)	N1—C2—C6	122.3 (3)
Cl2—Hg—Cl1	117.26 (4)	C4—C5—N1	108.6 (3)
C8—O7—C6	115.0 (2)	C4—C5—N11	127.0 (3)
C28—O27—C26	115.9 (3)	N1—C5—N11	123.5 (3)
C2—N3—C4	106.6 (3)	C5—C4—N3	107.5 (3)
C2—N3—Hg	126.3 (2)	O7—C6—C2	106.0 (2)
C4—N3—Hg	124.7 (2)	O9—C8—N10	127.1 (3)
C2—N1—C5	105.7 (3)	O9—C8—O7	122.1 (3)
C2—N1—C14	124.7 (3)	N10—C8—O7	110.8 (3)
C5—N1—C14	128.3 (3)	N23—C22—N21	110.9 (3)
O13—N11—O12	125.1 (3)	N23—C22—C26	123.6 (3)
O13—N11—C5	117.1 (3)	N21—C22—C26	125.5 (3)
O12—N11—C5	117.7 (3)	C24—C25—N21	108.6 (3)
C22—N23—C24	107.3 (3)	C24—C25—N31	125.9 (3)
C22—N23—Hg	128.1 (2)	N21—C25—N31	125.5 (3)
C24—N23—Hg	120.1 (2)	N23—C24—C25	107.7 (3)
C22—N21—C25	105.5 (3)	O27—C26—C22	111.1 (3)
C22—N21—C34	126.3 (3)	O29—C28—N30	125.9 (3)
C25—N21—C34	128.2 (3)	O29—C28—O27	122.7 (3)
O33—N31—O32	124.0 (3)	N30—C28—O27	111.4 (3)

C₆H₈Br₂HgN₄O₄

	SHELX
Crystal data	
Chemical formula	<u>C₆H₈Br₂HgN₄O₄</u>
M_r	<u>560.57</u>
Crystal system, space group	<u>Monoclinic, $P2_1/c$</u>
Temperature (K)	<u>293</u>
a, b, c (Å)	<u>7.5192 (10), 24.113 (3), 7.7812 (11)</u>
β (°)	<u>116.067 (2)</u>
V (Å ³)	<u>1267.3 (3)</u>
Z	<u>4</u>
Radiation type	<u>Mo $K\alpha$</u>
μ (mm ⁻¹)	<u>18.46</u>
Crystal size (mm)	<u>0.47 × 0.28 × 0.22</u>
Data collection	
Diffractometer	<u>?</u>
Absorption correction	<u>Multi-scan (Sheldrick, 2012)</u>
T_{\min}, T_{\max}	<u>0.052, 0.135</u>
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	<u>16859, 2900, 2288</u>
R_{int}	<u>0.071</u>
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$ (Å ⁻¹)	0.649
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	<u>0.042, 0.115, 1.18</u>
No. of reflections	<u>2900</u>

No. of parameters	<u>155</u>
H-atom treatment	<u>H-atom parameters constrained</u>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å ⁻³)	<u>1.05, -2.82</u>

Computer programs: *APEX2* v2012.10.0 (Bruker, 2012), *SAINT* V8.27B (Bruker, 2012), *SHELXS2012* (Bruker, 2013), *SHELXL2014/1* (Sheldrick, 2014), *XP* V 5.1 (Bruker, 1998), *CIFTAB* V 2013/2 (Sheldrick, 2013).

Geometría de los puentes de hidrógeno

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N10—H10A...O9 ⁱ	0.86	2.17	3.008 (10)	166
N10—H10B...O12 ⁱⁱ	0.86	2.59	3.380 (11)	153
C7—H7A...O13 ⁱⁱⁱ	0.97	2.54	3.446 (11)	155
C7—H7B...Br2	0.97	2.93	3.812 (8)	152
C14—H14A...O7	0.96	2.47	3.098 (12)	123
C14—H14B...Br1 ^{iv}	0.96	3.07	3.745 (11)	129
C14—H14B...O9 ^v	0.96	2.58	3.267 (12)	129

Distancias y ángulos de enlace (Å, °)

Hg1—Br2	2.4170 (10)	N11—O13	1.226 (9)
Hg1—Br1	2.4273 (10)	N11—O12	1.229 (10)
Hg1—N3	2.607 (7)	N11—C5	1.442 (11)
N1—C2	1.325 (10)	O7—C8	1.349 (9)
N1—C5	1.371 (10)	O7—C7	1.434 (10)
N1—C14	1.472 (10)	O9—C8	1.231 (10)
N3—C4	1.346 (10)	C2—C7	1.505 (11)
N3—C2	1.356 (10)	C4—C5	1.340 (12)
N10—C8	1.292 (11)		
Br2—Hg1—Br1	164.69 (4)	C8—O7—C7	116.4 (6)
Br2—Hg1—N3	100.00 (15)	N1—C2—N3	111.9 (7)
Br1—Hg1—N3	94.60 (15)	N1—C2—C7	124.9 (8)
C2—N1—C5	105.0 (7)	N3—C2—C7	123.2 (7)
C2—N1—C14	125.2 (7)	C5—C4—N3	109.0 (7)
C5—N1—C14	129.7 (7)	C4—C5—N1	108.8 (7)
C4—N3—C2	105.2 (7)	C4—C5—N11	127.9 (8)
C4—N3—Hg1	117.8 (5)	N1—C5—N11	123.1 (8)
C2—N3—Hg1	136.0 (5)	O7—C7—C2	104.5 (6)
O13—N11—O12	122.9 (8)	O9—C8—N10	125.7 (8)
O13—N11—C5	116.5 (8)	O9—C8—O7	121.9 (8)
O12—N11—C5	120.6 (8)	N10—C8—O7	112.4 (8)